Synthese von Acylketenen und β-Ketocarbonsäuren aus 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Friedrich Ulrich Scholter
aus Bremerhaven

1983

Synthese von Acylketenen und β-Ketocarbonsäuren aus 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen

DISSERTATION
zur Erlangung des Grades eines Doktors
der Naturwissenschaften
der Fakultät für Chemie und Pharmazie
der Eberhard-Karls-Universität zu Tübingen

vorgelegt von
Friedrich Ulrich Scholter
aus Bremerhaven

1983

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 27. Januar 1983

Dekan:	Professor Dr. Joachim Strähle
1. Berichterstatter:	Professor Dr. Herbert Meier
2. Berichterstatter:	Professor Dr. Ernst Bayer

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, daß ich diese Arbeit ohne unerlaubte Hilfsmittel angefertigt und bis jetzt noch keinen Promotionsversuch unternommen habe.

Friedrich Ulrich Scholz

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Meier,
danke ich sehr herzlich für die vielen Anregungen und
Ratschläge ebenso wie für die ideelle und finanzielle
Unterstützung.

Meine akademische Ausbildung verdanke ich:

Acker, Aumann, Austenfeld, Baumeister, Bayer, Becher, Bohn, Bösenberg, Braun, Brockmann, Büning-Pfaue, Dresselhaus, Fischer, Franck, Friedrich, Glück, Groebel, Hager, Hanack, Heckmann, van Heiden, Hönle, Hörster, Kaja, Klemer, Klessinger, Koch, Kraemer, Leute, Lezius, van Marwyck, Meier, Merz, Mohs, Mrozek, Müller-Warmuth, Pape, Plautz, Poralla, Rehm, Reichart, Reiff, Rincke, Ritzerfeld, Röschenthaler, Rundel, Rüterjans, Schäfer, von Schnering, Schöllhorn, Schratz, Schriewer, Schulte, Seher, Spener, Steckhan, Thier, Umland, Wicke, Witzel, Wolf, Wünsch, Zähner, Zeller, Züchner.

Inhaltsverzeichnis

		Seite
A.	Einleitung und Problemstellung	1
B.	Synthese von 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen	8
B.1.	Allgemeines	8
B.2.	Synthese von 3-Diazo-2,4-pentandion 42	11
B.3.	Synthese von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47	13
B.4.	Synthese des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57	15
B.5.	Synthese von 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37	18
C.	Spektroskopische Charakterisierung der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen	22
C.1.	Allgemeines	22
C.2.	UV-Spektren der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen 37,47,57	24
C.3.	Spektroskopische Charakterisierung des 3-Diazo-2,4-pentandion 42	25
C.4.	Spektroskopische Charakterisierung des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47	25
C.5.	Spektroskopische Charakterisierung des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57	26
C.6.	Spektroskopische Charakterisierung des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37	29

C.7. IR-Spektren der 2-Diazo-1,3-dicarbonyl-verbindungen 37,47,57 31

D. Photolysen in Gegenwart von Methanol 33

D.1. Allgemeines 33

D.2. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Gegenwart von Methanol 34

D.3. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Gegenwart von Methanol 36

D.4. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Gegenwart von Methanol 38

D.5. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Gegenwart von Methanol 41

D.6. Photolyse von 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Methanol 44

D.7. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Methanol 46

D.8. Photolyse von 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in Gegenwart von Methanol 48

D.9. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-

Seite

di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propan=
dion 37 in Gegenwart von Methanol 50

E. Photolysen in absolutem Diethylether 52

E.1. Allgemeines 52

E.2. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-
propandion 47 in absolutem Diethylether 55

E.3. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-
trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in
absolutem Diethylether 59

E.4. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-tri=
methyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in ab=
solutem Diethylether 61

E.5. Spektroskopische Charakterisierung der
Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-
diphenyl-1,3-propandion 47 in absolutem
Diethylether 63

E.6. Spektroskopische Charakterisierung der
Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1-
phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-
propandion 57 in absolutem Diethylether 65

E.7. Spektroskopische Charakterisierung der
Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-
di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propan=
dion 37 in absolutem Diethylether 67

F. Photolysen in wassergesättigtem Diethyl=
ether (Dioxan) 69

F.1. Allgemeines 69

Seite

F.2. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether 74

F.3. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in wassergesättigtem Diethylether 77

F.4. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in wassergesättigtem Diethylether 79

F.5. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in wassergesättigtem Diethylether 81

F.6. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether 82

F.7. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in wassergesättigtem Diethylether 83

F.8. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in wassergesättigtem Diethylether 84

F.9. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propan=

		Seite
	dion 37 in wassergesättigtem Diethylether	84
G.	Zusammenfassung	85
H.	Experimenteller Teil	89
H.1.	Allgemeines	89
H.2.	Synthese von 3-Diazo-2,4-pentandion 42	90
H.3.	Synthese von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47	91
H.4.	Synthese von 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57	92
H.5.	Synthese von 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37	95
H.6.	Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Gegenwart von Methanol	99
H.7.	Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Gegenwart von Methanol	100
H.8.	Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Methanol	101
H.9.	Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in Gegewart von Methanol	102
H.10.	Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in absolutem Diethylether	103
H.11.	Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in absolutem Diethylether	103
H.12.	Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-tri=	

Seite

methyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in absolutem Diethylether 104

H.13. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether 104

H.14. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in wassergesättigtem Diethylether 105

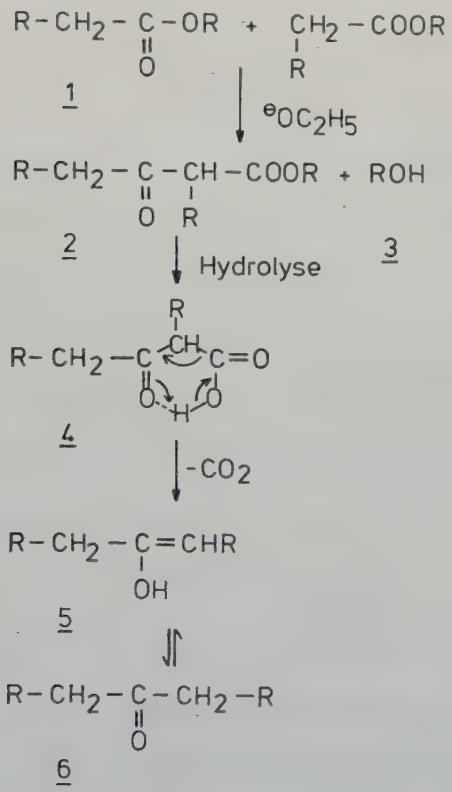
H.15. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in wassergesättigtem Diethylether 106

H.16. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in wassergesättigtem Diethylether 107

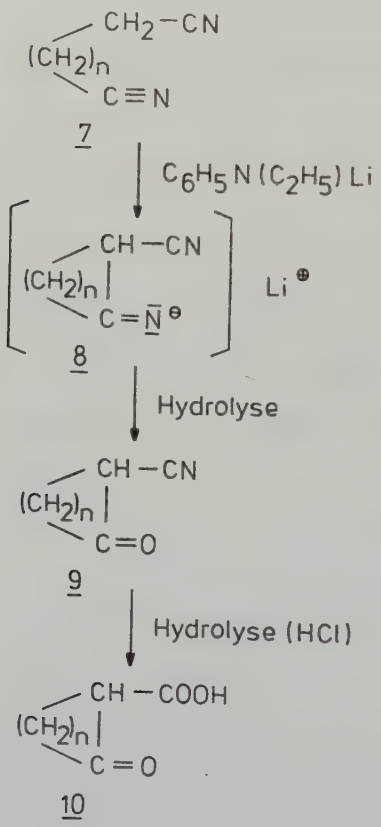
I. Literatur 108

A. Einleitung und Problemstellung

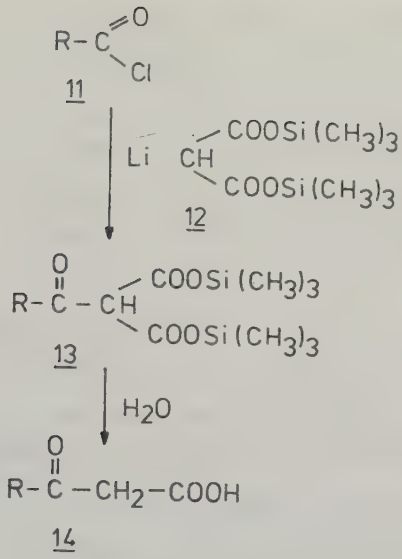
Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit der Herstellung von Acylketenen und ß-Ketocarbonsäuren. ß-Ketocarbonsäuren können durch Claisen-Kondensation[1] mit anschließender Hydrolyse dargestellt werden. Hierbei besteht die Gefahr, daß bei der Verseifung eine Decarboxylierung eintritt, so daß Ketone erhalten werden.



Eine andere Methode geht von Dinitrilen aus, deren Lithiumsalze hydrolysiert werden. Verdünnte Salzsäure führt dann zu ß-Ketocarbonsäuren.



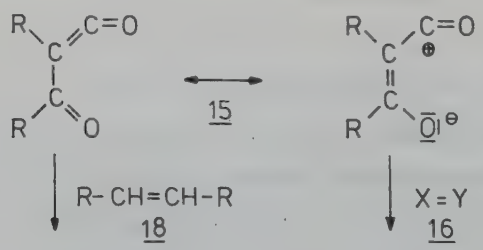
Barnick et al.[2] gehen von Säurechloriden aus, welche mit dem Lithiumsalz der Bis-(trimethylsilyl)-malonsäure reagieren, so daß nach der Hydrolyse ß-Ketocarbonsäuren erhalten werden.

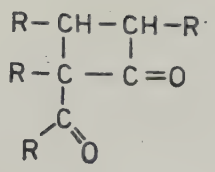


ß-Ketocarbonsäuren sind thermisch labil. Sie decarb= oxylieren und stellen so einen Zugang zu Ketonen dar; die Ketonspaltung von Acetessigsäurederivaten ist eine in der organischen Chemie sehr häufig verwendete Synthesemethode. Als Ausgangspunkt für Naturstoff= synthesen[3,4,5] sind die ß-Ketocarbonsäuren selbst interessant. Als Coenzym A - Derivate sind sie wich= tige Zwischenprodukte bei der Fettsäuresynthese und sie treten auch beim Fettsäureabbau auf. Der Metabo= lismus wird durch die Lynen-Spirale, welche die ß-Oxidation beschreibt, dargestellt. Ebenfalls Lynen und Mitarbeiter fanden heraus, daß Acetessigsäure am Aufbau des Cholesterins maßgeblich beteiligt ist[6]. Beim Diabetes mellitus tritt freie Acetessigsäure im

Blut auf, da der Tricarbonsäurecyclus überlastet wird. Insulin und sein Gegenspieler, das Glucagon, wirken auch auf den Fettsäurestoffwechsel ein.

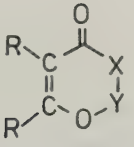
Im Gegensatz zu den häufig in der Literatur erwähnten ß-Ketocarbonsäuren findet man nur wenig über ihre Ketene, die sogenannten Acylketene. In einer Reihe von Arbeiten[7] wurden intermediär hergestellte Acyl=ketene mit Nukleophilen umgesetzt. Capuano und Tammer[8] beobachten bei der Thermolyse von 2-Diazo-1,3-diketonen in Gegenwart von Phosphinyldiazoalkanen über inter=mediär auftretende Acylketene die Bildung von Oxaphos=phorinen, Furanonen, Pyrazolonen und Vinylketonen. Stetter und Kiehs[9] thermolysieren 2-Diazo-dihydro=resorcin und erhalten ein Acylketen, welches sofort dimerisiert. Dieses Acylketen stellen Stetter und Schütte[10] in Gegenwart von Ketenacetalen oder deren Abkömmlingen dar und isolieren 2,3,4,5,6,7-Hexahydro=cyclopenta(b)pyran-4-one. Bei der Addition von Iso=nitrilen an Acylketene werden 2-Imino-3-furanone er=halten. Hertenstein und Hünig[11] beschreiben in situ-Additionen an die C=C-Doppelbindung und an die C=O-Doppelbindung. Erstere ist bevorzugt.





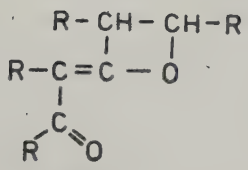
19

+



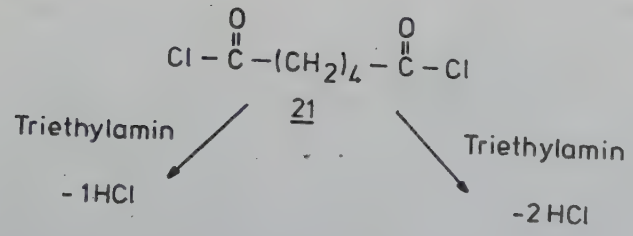
17

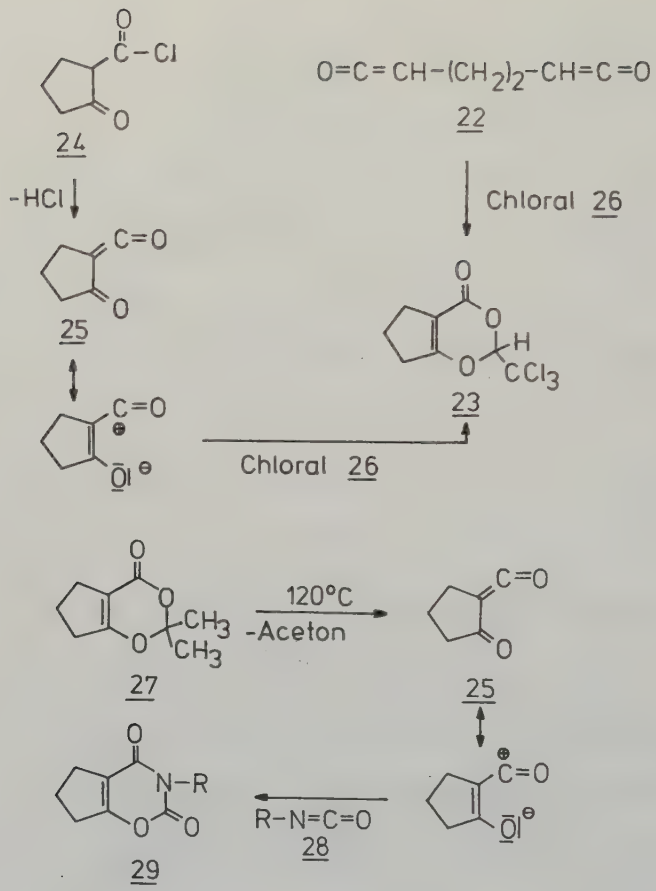
X = Y zB. gleich

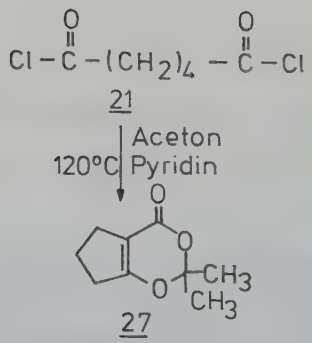


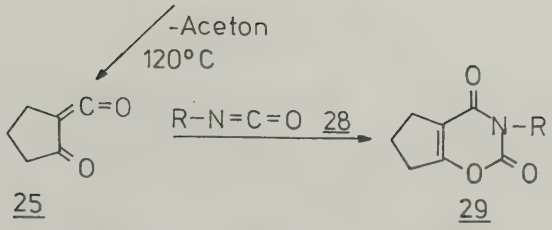
20

Besonders wichtig für das Gebiet der Acylketene sind die Arbeiten von G. Jäger. Bei der Behandlung von Adipinsäuredichlorid 21 mit Triethylamin entsteht in Gegenwart von Chloral 2-Trichlormethyl-4,5,6,7-tetra=hydro-cyclopenta-1,3-dioxin-4-on 23[12]. Der vorgeschla=gene Mechanismus nimmt ein Acylketen 25 als mögliches Zwischenprodukt an. Bei der Thermolyse von solchen 1,3-Dioxin-4-onen (z.B. 27) werden Acylketene 25 zurückgebildet[13]. Mit Isocyanaten 28 entstehen 1,3-Oxazin-2,4-dione 29. Man kann bei dieser Methode auch von Adipinsäuredichlorid 21, Aceton und Pyridin aus=gehen[14].



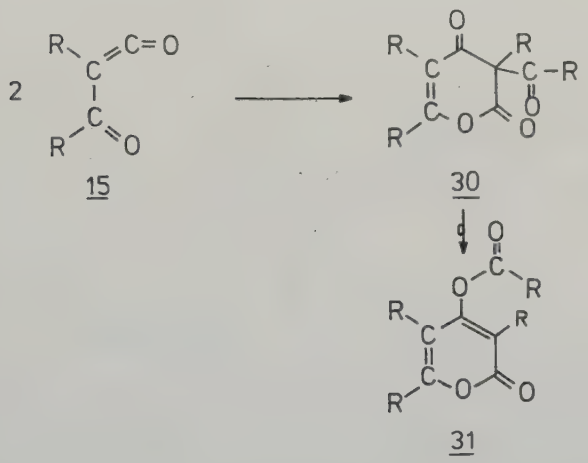

24
-HCl
25
22
Chloral 26
23
Chloral 26
27
120°C
-Aceton
25
29
R-N=C=O
28


21
Aceton
120°C Pyridin
27



25 29

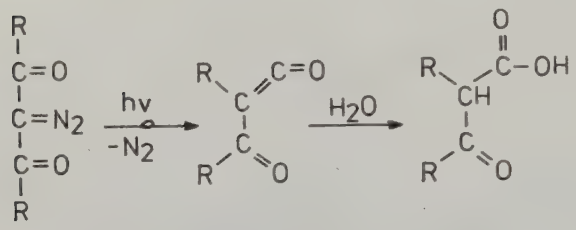
Acylketene 15 neigen zur Dimerisation.



15 30 31

Sie addieren Wasser, Alkohole und Amine zu ß-Ketocarbon=säuren, ß-Ketocarbonsäureestern und ß-Ketocarbonsäure=amiden. Sie können Additionen an der C=C-Doppelbindung, an der C=O-Doppelbindung und 1,4-dipolare Cycloadditionen eingehen. So ist es verständlich, daß Acylketene inter=essante Zwischenprodukte für organische Synthesen dar=stellen. Bisher konnte allerdings nie ein Acylketen in reiner Form isoliert werden.

Zielsetzung dieser Arbeit ist, Acylketene und die ihnen entsprechenden ß-Ketocarbonsäuren mit einer besonders schonenden Methode darzustellen und ihre thermische Beständigkeit zu untersuchen. Dabei sollen bei den Acylketenen 15 die Dimerisierung und bei den ß-Ketocarbonsäuren 33 die Decarboxylierung nach Möglichkeit unterdrückt werden. Es wird folgender Weg beschritten:



32 15 33

Ganz speziell soll der Einfluß von sterisch anspruchsvollen Resten R (z.B. R=Mesityl) auf die Bildung von 15 aus **32**, auf die Dimerisierungstendenz von 15 und auf die Bildung und Decarboxylierung von 33 untersucht werden.

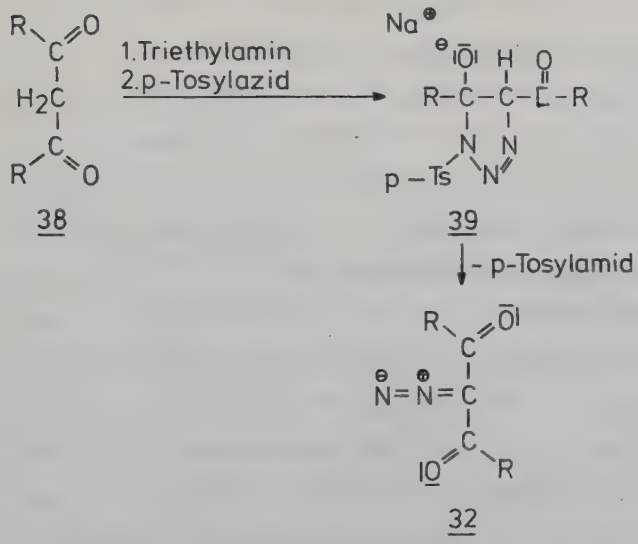
B. Synthese von 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen

B.1. Allgemeines

2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen können aus 1,3-Dicarbonylverbindungen hergestellt werden. Hierbei werden unterschiedliche Verfahren angewendet[15,16,17,18,19,20]. Besonders bewährt hat sich die direkte

Diazogruppenübertragung[18], welche auch in dieser Arbeit angewendet wird. Mittels eines Azides, wie p-Toluolsulfonsäureazid, wird die Diazogruppe auf eine aktivierte Methylengruppe übertragen. Die Aktivierung erfolgt durch eine bzw. zwei Carbonyl= funktionen[7,21,22].

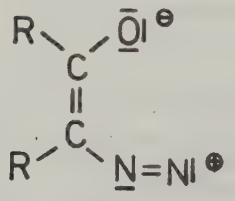
Für die basenkatalysierte Diazogruppenübertragung mit p-Toluolsulfonsäureazid wird von Regitz[18] ein Mechanismus postuliert, welcher über eine zyklische Zwischenstufe 39 abläuft mit nachfolgender Abspal= tung von p-Toluolsulfonamid. Mit zunehmender sterischer Hinderung wird die Diazogruppenübertragung schwieriger, wie diese Arbeit ergeben hat.



38 39 32

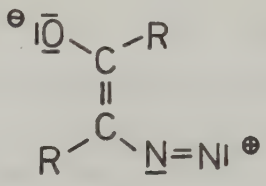
Für die basische Katalyse hat sich die Verwendung von Triethylamin besonders bewährt.

Diazocarbonylverbindungen können als s-cis 34 und als s-trans 35 vorliegen. Die s-cis-Konformation 34 ist durch elektronische Effekte begünstigt und überwiegt normalerweise.



s-cis

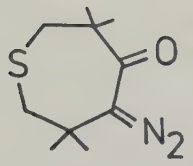
34



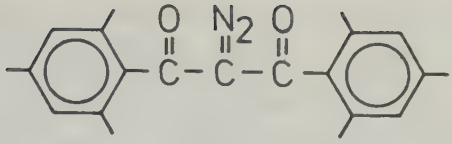
s-trans

35

Bei 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen mit voluminösen Resten muß außerdem berücksichtigt werden, daß auch sterische Effekte eine Rolle spielen. Daher muß die genaue Anordnung der Molekülgruppen im Einzelfall bestimmt werden. Elektronische[23,24] und sterische[25] Effekte wirken sich auch auf die Stabilität der Diazocarbonylverbindungen aus[7,26]. Mit steigendem Elektronendruck und mit zunehmender sterischer Hinderung werden die Verbindungen instabiler. So zersetzt sich die Verbindung 36[7] bei Raumtemperatur und die von mir dargestellte Verbindung 37 bereits bei -20°C. Andere Diazocarbonylverbindungen zersetzen sich erst bei Temperaturen von 150°C[7,26].



36



37

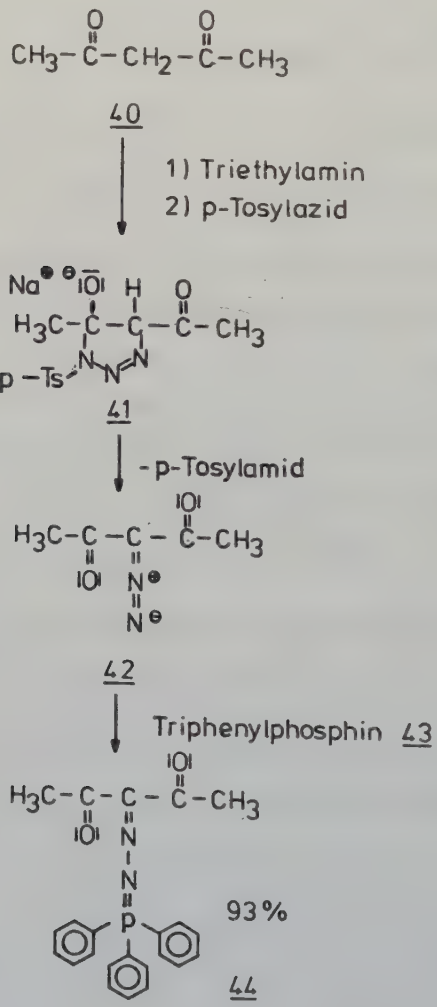
B.2. Synthese von 3-Diazo-2,4-pentandion 42

Bei der Synthese von 3-Diazo-2,4-pentandion 42 geht man von Acetylaceton 40 aus, welches vor der Reaktion frisch destilliert wird. Dieses wird in Diethylether gelöst und mit Triethylamin im 20°C - Bad gerührt. Das Zutropfen des p-Toluolsulfonsäureazids dauert 20 Minuten. Wenn so verfahren wird, bleibt die Reaktionstemperatur zwischen 25 und 30°C, wie es von Regitz[18] bereits beschrieben wurde. Auf diese Weise erhält man die etherische Lösung einer Verbindung, welche Wolff[15] 1902 durch Diazotieren des 3-Amino-2,4-pentandions erhielt.

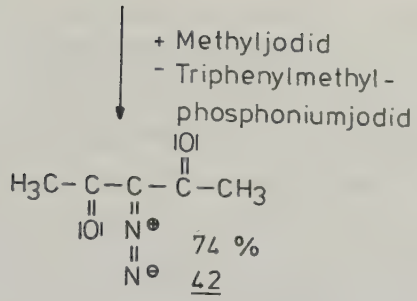
Um die Diazodicarbonylverbindung 42 aufbewahren zu können, stellt man das lange Zeit haltbare 2,3,4-Pentantrion-3-triphenylphosphazin 44 her. Dazu wird die etherische Lösung des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 mit Triphenylphosphin 43 versetzt. Die Ausbeute beträgt 93% der Theorie und liegt damit höher, als es in der Literatur[18] mit 83% beschrieben wird.

Um das 3-Diazo-2,4-pentandion 42 zurückzugewinnen,

wird das Phosphazin 44 mit Methyljodid gespalten. Laut Literatur soll das Diacetyldiazomethan 42 mit 92% Ausbeute[18] als gelborangefarbenes Öl zurückbleiben, aber bei mehreren Versuchen konnte 42 nur mit etwa 74% Ausbeute erhalten werden. Für die Synthese und die Spaltung ergibt sich eine Gesamtausbeute von 68%.



40 41 42 44

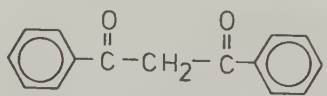


Um die Stabilität des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Lösung bei Raumtemperatur zu bestimmen, werden Proben in Deuterochloroform gelagert und der Zerfall durch ^{1}H-NMR-Messungen verfolgt. Innerhalb von 12 Tagen werden 15 Messungen durchgeführt. Ein Zerfall kann dabei nicht festgestellt werden. Eine andere Probe wird ohne Lösungsmittel 6 Tage bei Raumtemperatur gelagert und die Stabilität danach ebenfalls durch eine ^{1}H-NMR-Messung überprüft. Auch hier wird kein Zerfall nachgewiesen. Die Diazoverbindung 42 ist also in reiner Form weniger zersetzlich als man nach Literaturangaben vermuten könnte.

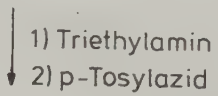
B.3. Synthese von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47

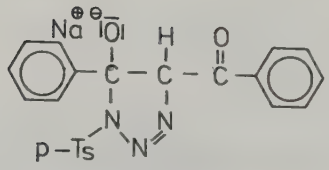
2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 wurde bereits 1904 von Wieland und Bloch[17] dargestellt. Sie setzten 1,3-Diphenyl-1,3-propandion 45 mit nitrosen Gasen um und erhielten eine bei 104°C schmelzende Verbindung, welche sie aus Ethanol umkristallisierten. Grundlage meiner Synthese ist die von Regitz[18] beschriebene

Diazogruppenübertragung mit p-Toluolsulfonsäureazid. Dibenzoylmethan 45 wird in Diethylether mit p-Toluol=sulfonsäureazid und Triethylamin umgesetzt. Das Pro=dukt 47 entsteht mit einer Ausbeute von 84%. Es ist ein gelber Festkörper und schmilzt bei 101-104°C.

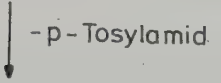


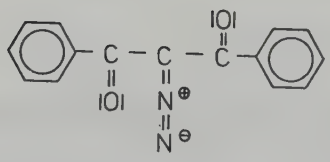
45





46



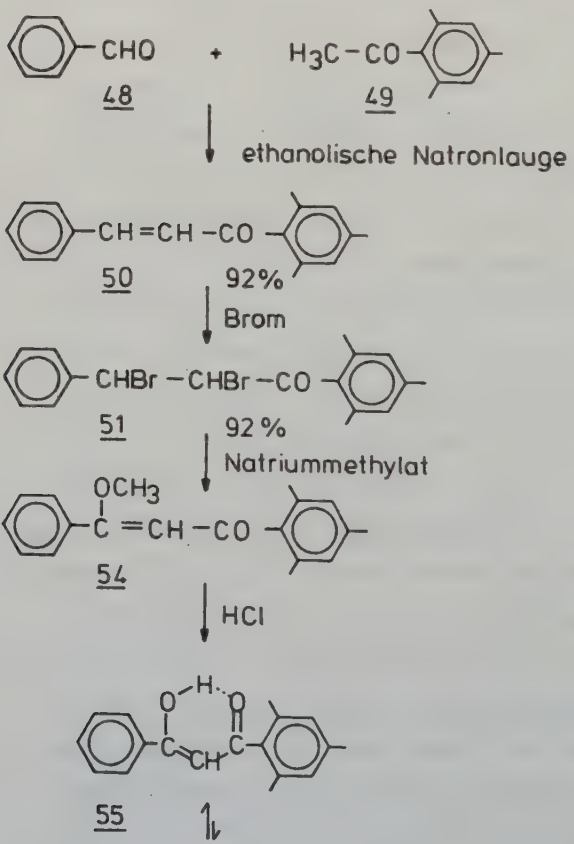


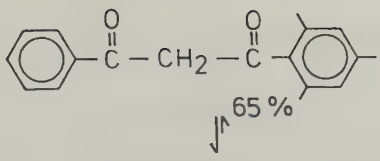
47 84%

B.4. Synthese des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57

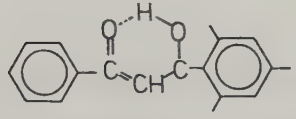
Heyes und Holt[19] stellten bereits 1973 die Verbindung 57 dar. Sie erhielten sie jedoch nicht rein, da bereits während der Diazogruppenübertragung eine Zersetzung eintrat. Daher haben sie die Verbindung 57 sofort einer Wolff-Umlagerung in Propanol unterzogen.
Meine Synthese stützt sich auf die Diplomarbeit von R. Müller[27]. Es handelt sich um eine vierstufige Methode, deren erstes Ziel die Darstellung des 1-Phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 55 ist. Danach wird das Diazodiketon 57 durch Diazogruppenübertragung erhalten.
Auf der Grundlage der Arbeit von Kohler und Barnes[28] von 1933 beginnt die Synthese mit der alkalischen Kondensation von Methylmesitylketon 49 mit frisch destilliertem Benzaldehyd 48. Liegt die Destillation einige Tage zurück, so sinkt die Ausbeute drastisch. Das gelbe, feste Enon 50 wird im nächsten Syntheseschritt entsprechend der Arbeit von Kohler und Barnes[28] bromiert. Die Ausbeute kann durch eine Modifikation des Verfahrens (vgl. Exp. Teil) von 76% auf 92% gesteigert werden. Beim nächsten Reaktionsschritt wird das Dibromid 51 mit Natriummethylat in das Diketon 55 überführt[28]. Das Reagenz OCH_3^- wirkt dabei sowohl als Base für die HBr-Eliminierung wie als Nukleophil zur Substitution eines Br^-. Der intermediär sich bildende Methylether 54 wird mit Salzsäure gespalten. Das Diketon 55 ent-

steht mit einer Ausbeute von 65%. Es liegt überwiegend in der Enolform vor. Für die Diazogruppenübertragung mit p-Toluolsulfonsäureazid und Triethylamin werden mehrere Verfahrensweisen untersucht, von denen sich zwei als brauchbar erweisen (vgl. Exp. Teil). Die Ausbeuten betragen dabei 35% bzw. 54%.
2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 schmilzt bei 81° C unter Stickstoffabspaltung.

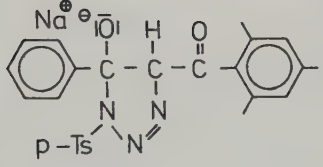




65 %

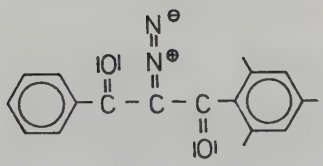


1) Triethylamin
2) Tosylazid



56

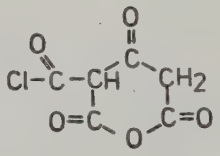
- p-Tosylamid



57 54% (35%)

B.5. Synthese von 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37

Bei der Synthese dieser in der Literatur noch nicht beschriebenen Verbindung 37 geht man von Malonsäure 53 aus. Die Umsetzung der Malonsäure mit Thionylchlorid ergibt nur ein rotes Pyronderivat 52, welches von Schulte und Yersin[29] 1956 beschrieben wurde. Auch die Anwesenheit von Pyridin führt nicht zum Ziel.



52

Daher entscheide ich mich, den von Böhme und Dörries[30] 1956 erstmals beschriebenen Dichlormethylmethylether als Chlorierungsreagenz zu verwenden. Die von Rieche und Gross[31] 1959 angegebene Arbeitsweise dient daher als Grundlage. Die erzielte Ausbeute an dem sehr hydrolyseempfindlichen Malonsäuredichlorid 58 beträgt 91%.

Im nächsten Reaktionsschritt soll das Malonsäuredichlorid 58 mit Mesitylen 59 in einer Friedel-Crafts-Acylierung reagieren. Dazu kann man die von Béhal und Auger[32] 1893 beschriebene Arbeitsweise mit Erfolg modifizieren. Das frisch destillierte Malon-

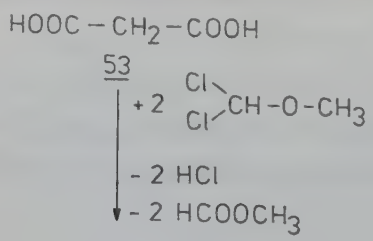
säuredichlorid 58 wird mit der doppelten Menge des ebenfalls frisch destillierten Mesitylens 59 behandelt. Isolierung, Hydrolyse, Wasserdampfdestillation und Reinigung werden abweichend von der Literaturvorschrift[32] durchgeführt (vgl. Exp. Teil). Die Ausbeute beträgt 69%. Das Diketon 60 kann aus Ethanol umkristallisiert werden, wobei fast farblose Nadeln erhalten werden, oder aus Diethylether, wodurch lange, schwach rötliche Rhomben erhalten werden. Der Literaturschmelzpunkt beträgt 96-97°C aus Ethanol; ich habe Schmelzpunkte erhalten, welche beim Umkristallisieren aus Ethanol 98°C und beim Umkristallisieren aus Benzol 96°C betragen.
Der nächste Reaktionsschritt stellt die Diazogruppenübertragung mit p-Toluolsulfonsäureazid dar. Er wurde in der Literatur noch nicht beschrieben. Hierbei treten zwei Schwierigkeiten auf. Die sterische Hinderung erschwert den Eintritt der Diazogruppe und das Reaktionsprodukt ist sehr labil. Trotzdem gelingt es bei geeigneter Arbeitsweise, das Diazodiketon 37 in guter Ausbeute zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 ist fest, gelb und schmilzt bei 83°C unter Zersetzung. Die Ausbeute beträgt 89%. Bei Raumtemperatur wird Stickstoff merklich abgespalten und auch im Kühlschrank bei 5-8°C führt die Gasentwicklung zur Verflüssigung der Substanz. Im Gefrierschrank bei -20°C ist 37

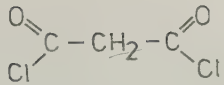
kurzfristig lagerfähig.

Zum Umlösen eignet sich Toluol mit etwas Petrolether 30/50, aus welchem das Diazodiketon 37 im Gefrier= schrank ausfällt. Auch aus Diethylether/Petrolether = 1:1 kann das Diazodiketon 37 umkristallisiert werden.

Beim Auftragen des Dimesitoyldiazomethans 37 auf eine kleine, wassergekühlte Kieselgelsäule zersetzt sich die Substanz sofort unter Gasentwicklung. Das Proto= nenkernresonanzspektrum zeigt mehrere Folgeprodukte an. Unter anderem liegen vermutlich zwei Enole im Verhältnis 2:5 vor. Zur weiteren Prüfung der Identität wird 37 in Gegenwart von Wasser zersetzt und das Pro= dukt der Zersetzung erwartungsgemäß als Mesitylmesitoyl= methan 63 identifiziert.

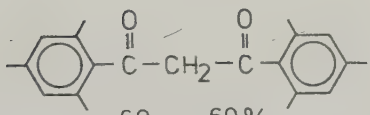
Um eine längere Lagerung möglich zu machen, habe ich versucht, das 1,3-Di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,2,3-propantrion-2-triphenylphosphazin 64 darzustellen, was jedoch in diesem Fall nicht gelingt. Das IR-Spek= trum des Reaktionsansatzes schließt die Anwesenheit eines Phosphazins eindeutig aus. Als Gründe lassen sich die ungünstigen sterischen Verhältnisse und die leichte Zersetzung von 37 angeben.





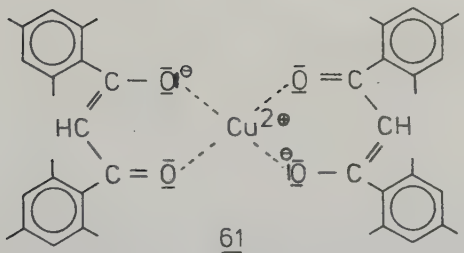
58 91 %

+2 Mesitylen 59
($AlCl_3$)



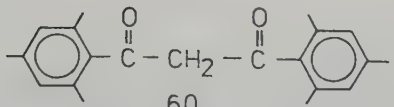
60 69 %

Kupferacetat

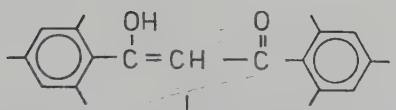


61

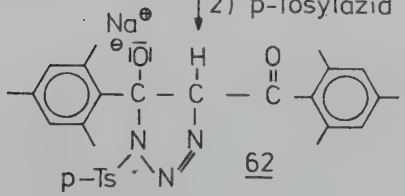
HCl



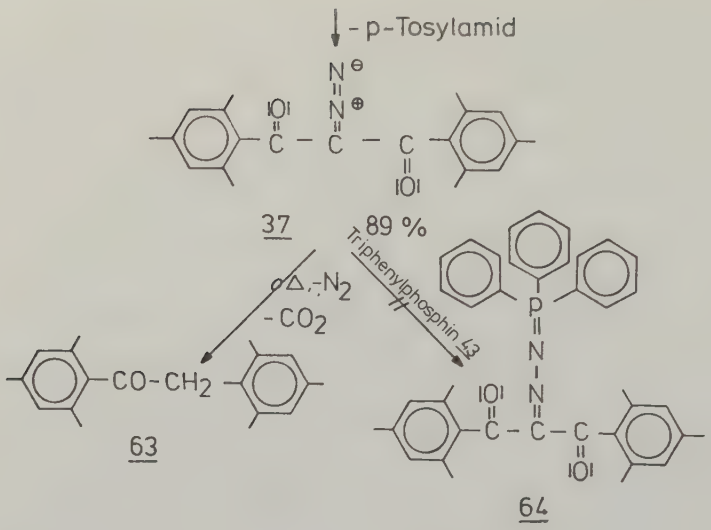
60



1) Triethylamin
2) p-Tosylazid



62



C. Spektroskopische Charakterisierung der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen

C.1. Allgemeines

2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen absorbieren das ultraviolette Licht. Auf Grund der UV-Spektren läßt sich entscheiden, bis zu welcher Wellenlänge bei der Photolyse der Filter durchlässig sein muß, um eine effiziente Umsetzung zu bewirken.

Die IR-Spektren sind ein zuverlässiges Kriterium für das Vorhandensein der Diazogruppe. Mit ihrer Hilfe kann auch entschieden werden, ob das cis-, das trans- oder cis- und trans-Konformere gleichzeitig vorhanden

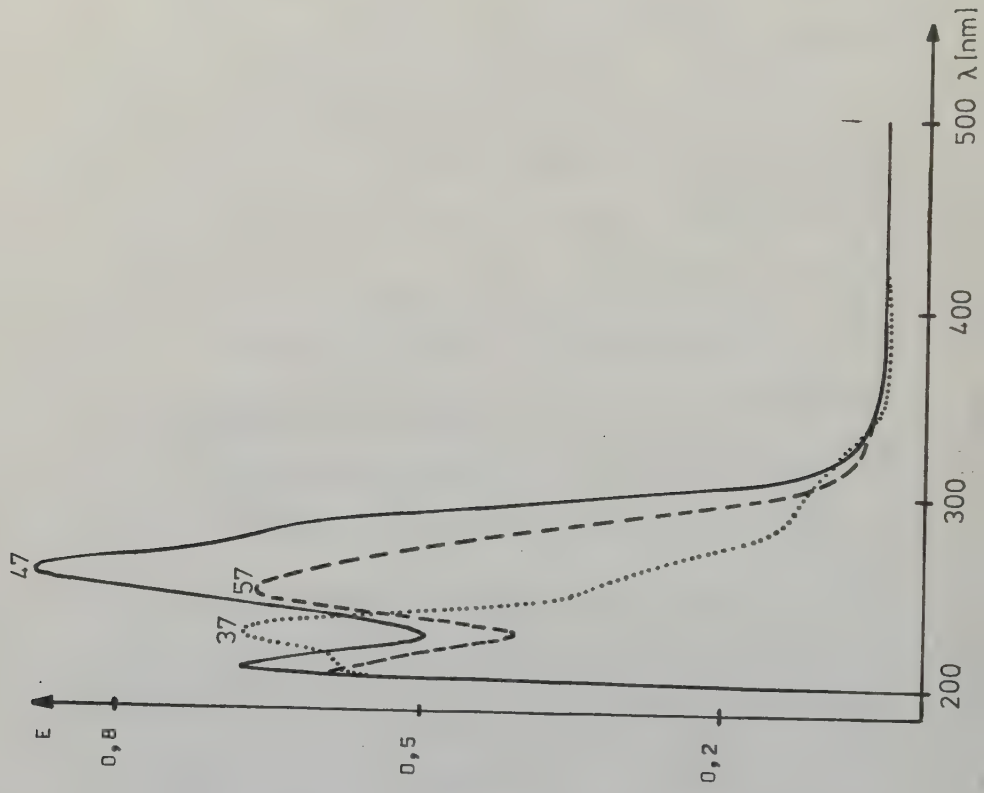
sind. Hierüber berichten Foffani et al.[33,34,75,76,77,78,79]. Im allgemeinen sind die cis-Konformeren bevorzugt, da die CO- und die CN_2-Gruppe sich auf Grund entgegengesetzter Ladung anziehen. Eine sterische Hinderung, wie sie durch aromatische Reste, insbesondere solche, welche in den ortho, ortho'-Positionen substituiert sind, hervorgerufen wird, führt zu einem Verhältnis von 50:50 der beiden Konformeren. Diese Ergebnisse werden durch semiempirische CNDO/2-Rechnungen gestützt, welche von Sorriso et al.[33,34] durchgeführt wurden.

Die ^{1}H-NMR-Spektren werden überwiegend als Reinheitskriterium für die dargestellten Verbindungen benutzt. Kessler, Rieker, Rosenthal[80,81] und Paliani et al.[77] nutzen die ^{1}H-NMR-Spektren, um Konformationsanalysen durchzuführen. Hierbei wird bei unterschiedlichen Temperaturen gemessen. Mit steigender Temperatur nimmt der Anteil der trans-Rotameren zu, da die Wechselwirkung zwischen CO- und CN_2-Gruppe mit steigender Temperatur abnimmt.

^{13}C-NMR-Spektren werden vor allem zur Charakterisierung der CN_2-Gruppe und der CO-Gruppe angefertigt. Zusätzlich kann das ^{13}C-NMR-Spektrum als Reinheitskriterium für die Verbindungen angesehen und verwendet werden.

Bei den Massenspektren erwartet man nach dem Molekülpeak einen besonders intensiven Peak für das Fragment $M-N_2^{+\cdot}$.

C.2. UV-Spektren der 2-Thien-1,3-dicarbonylverbindungen 37,47,57



C.3. Spektroskopische Charakterisierung des 3-Diazo-2,4-pentandion 42

Da die Verbindung 42 bekannt ist[11], werden nur ^{1}H-NMR-Spektren als Reinheitskriterium aufgenommen. Man findet die Absorptionen der Methylgruppen bei δ = 2,4 ppm.

C.4. Spektroskopische Charakterisierung des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47

Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei λ = 255 nm und ein weiteres Maximum bei λ = 205 nm. (vgl. C.2.)
Die IR-Absorptionen liegen für die Ketogruppen bei 1641 cm^{-1} und für die Diazogruppe bei 2115 cm^{-1}. (vgl. C.7.)
Die aromatischen Protonen absorbieren im ^{1}H-NMR-Spektrum bei δ = 7,6 ppm, wenn Deuterochloroform als Lösungsmittel verwendet wird und bei 7,5 ppm, wenn Dioxan-d_8 das Lösungsmittel ist.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum in $CDCl_3$ findet man den Diazokohlenstoff bei δ = 83,5 ppm. Die Signale für die aromatischen C-Atome liegen bei δ = 136,8 ppm ($C_{quart.}$), 128,2 ppm ($C_{o,m}$) und 132,4 ppm (C_p). Das Signal der Ketogruppen ist bei δ = 186,3 ppm zu finden.

C.5. Spektroskopische Charakterisierung des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57

Das erste Produkt der mehrstufigen Synthese, 1-Phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1-propen-3-on 50, ist mit der in der Literatur[35,36,37] beschriebenen Verbindung identisch.

Im Protonenkernresonanzspektrum findet man das Singulett für die 6 Protonen der ortho-ständigen Methylgruppen bei δ = 2,19 ppm, das Singulett für die 3 Protonen der para-ständigen Methylgruppe bei δ = 2,32 ppm. Die beiden aromatischen Protonen des Mesitylrestes absorbieren als Singulett bei δ = 6,88 ppm und die Protonen des Phenylrestes geben ein bei δ = 7,40 ppm zentriertes Signal. Für die Protonen an der Doppelbindung der Verbindung 50 findet man ein AB-System mit δ_A = 7,21, δ_B = 6,90 und ^3J = 16,1 Hz.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum ergeben die Methylgruppen in ortho-Stellung ein Signal bei δ = 18,9 ppm, die para-Methylgruppe des Mesitylrestes ein Signal bei δ = 20,7 ppm. C-Atom 1 absorbiert bei δ = 146,1 ppm und C-Atom 2 bei δ = 130,4 ppm. Für die H-tragenden aromatischen C-Atome finden sich Signale bei δ = 128,6 ppm und bei δ = 128,1 (mehrfach). Die quartären aromatischen C-Atome liefern die Signale bei δ = 133,7, 134,1, 137,0 und 137,9 ppm. Das Signal der CO-Gruppe liegt bei δ = 200,6 ppm.

1-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-3-phenyl-2,3-dibrom-1-propa=

non 51 wird ebenfalls durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum und sein ^{13}C-NMR-Spektrum charakterisiert.

Das Protonenkernresonanzspektrum zeigt die Protonen der ortho-Methylgruppen bei δ = 2,48 ppm, die Protonen der para-Methylgruppe bei δ = 2,29 ppm. HC-2 und HC-3 ergeben ein AB-System aus zufällig fast isochromen Resonanzen bei δ = 5,56 ppm und die Protonen des Mesitylrestes ein breites Singulett bei δ = 6,88 ppm. Die Protonen des Phenylrestes absorbieren als Multiplett bei δ = 7,39 ppm.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man das Signal für die orthoständigen Methylgruppen bei δ = 20,7 ppm und für die para-ständige Methylgruppe bei 21,1 ppm. Die C-Atome 2/3 absorbieren bei δ=49,1/53,8. Die H-tragenden aromatischen C-Atome ergeben Signale bei δ = 128,1, 128,7, 129,4 (jeweils 2C) und 129,0. Die quartären C-Atome absorbieren bei 140,4, 139,0, 135,9 (2C) und 134,6 ppm. Die CO-Gruppe absorbiert bei 195,8 ppm.

Benzoylmesitoylmethan 55, welches in der Enolform vorliegt[20], wird ebenfalls durch seine ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektren charakterisiert.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man ein Singulett für alle 9 Methylprotonen bei δ = 2,31 ppm. Die Signale für das olefinische Proton am C-Atom 2 und für die beiden aromatischen Mesitylprotonen liegen bei 6,30 und bei 6,89. Die o-Protonen des Phenylrestes absorbieren bei 7,91, die m- und p-Protonen bei 7,45 ppm. Das breite enolische Signal tritt bei δ = 16,35 ppm auf.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die ortho-Methylgruppen bei δ = 19,6 ppm und die para-Methylgruppe bei δ = 21,1 ppm. C-Atom 2 liefert eine Absorption bei δ = 99,1 ppm. Die O-tragenden C-Atome sind bei 190,7 und 185,6 zu finden. Die quartären aromatischen C-Atome zeigen Signale bei δ = 134,6 (2C), 134,8, 135,3 und 138,8 ppm. Die H-tragenden aromatischen C-Atome absorbieren bei δ = 127,1, 128,4, 128,6 (jeweils 2C) und bei 132,5 ppm.

Benzoylmesitoyldiazomethan 57 wird durch das UV-Spektrum, das IR-Spektrum, das ^{1}H-NMR-Spektrum, das ^{13}C-NMR-Spektrum und durch das Massenspektrum identifiziert und charakterisiert.

Das UV-Spektrum (vgl. C.2.) zeigt Maxima bei λ = 204 nm und bei 247 nm.

Das IR-Spektrum in Lösung zeigt die Banden der CO-Gruppen bei 1630 cm^{-1} und bei 1645 cm^{-1}. Die Wellenzahl der Valenzschwingung der Diazogruppe beträgt 2150 cm^{-1}. (vgl. C.7.)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Absorptionen der ortho-Methylgruppen bei δ = 2,22 und die der para-Methylgruppe bei 2,25 ppm. Die Protonen des Mesitylrestes liegen bei δ = 6,77 ppm. Die Phenylprotonen geben ein Multiplett zwischen 7,25 und 7,81 ppm.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Signale für die ortho-Methylgruppen bei δ = 18,8 ppm und für die para-Methylgruppe bei δ = 20,8 ppm. Das diazogruppentragende C-Atom absorbiert bei δ = 86,6 ppm und die H-tragenden aromatischen C-Atome bei δ = 127,8, 128,0, 128,4 (jeweils 2C) und bei 132,3. Die quartären C-Atome finden sich bei

δ = 136,8 und 135,4 (CO-subst.) und bei 133,4 (2 methyl-subst. C) und 139,3 (CH_3-subst.). Die Absorption der CO-Gruppe liegt bei δ = 185,4 ppm.

Im Massenspektrum ist der Molekülpeak $M^{+\bullet}$ nicht erkennbar, aber das durch Abspaltung von Stickstoff sich bildende Fragment $M-N_2^{+\bullet}$ mit m/e = 264 hinterläßt einen intensiven Peak (49%). Die Abspaltung von C_6H_6 liefert das Fragment $M-N_2-C_6H_6^{+\bullet}$ mit m/e = 186 (33%). Als weitere charakteristische Fragmente findet man das Mesitoylion mit m/e = 147 (19%), das Mesitylion mit m/e = 119 (4%), das Benzoylion mit m/e = 105 (100%) und das $C_6H_5^+$-Ion mit m/e = 77 (36%).

C.6. Spektroskopische Charakterisierung des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37

Als erstes Produkt der mehrstufigen Synthese soll das Dimesitoylmethan 60 charakterisiert werden. Es liegt in der Enolform vor.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigen sich die 2 para-ständigen Methylgruppen bei δ = 2,26 ppm und die 4 ortho-ständigen Methylgruppen bei δ = 2,30 ppm. Die =CH-Gruppe ergibt ein Singulett bei δ = 5,71 ppm und ein breites Singulett bei δ = 6,85 ppm zeigt die vier aromatischen Protonen der beiden Mesitylreste an.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum sieht man die ortho-Methylgruppen der Mesitylreste bei δ = 19,3 ppm und die para-Methylgruppen der Mesitylreste bei δ = 20,8 ppm. Die enolische

=CH-Gruppe gibt ein Signal bei δ = 105,2 ppm. Die H-tra=genden aromatischen C-Atome der Mesitylreste absorbieren bei δ = 128,3 ppm, die ortho-ständigen, methylgruppentra=genden C-Atome der Mesitylreste bei δ = 134,2 ppm, das quartäre C-Atom an der CO-Gruppe bei 134,6 ppm und das C-Atom, welches die para-Methylgruppe trägt bei δ = 138,6. Die CO-Gruppe gibt einen Peak bei δ = 191,1 ppm.

Dimesitoyldiazomethan 37 charakterisiert man durch das UV-Spektrum, das IR-Spektrum, das ^{1}H-NMR-Spektrum, das ^{13}C-NMR-Spektrum und das Massenspektrum.

Das UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei λ = 226 nm (vgl. C.2.).

Das IR-Spektrum zeigt eine Bande für die Ketogruppen bei 1657 cm^{-1} und eine Bande für die Diazogruppe bei 2120 cm^{-1}. (vgl. C.7.)

Im ^{1}H-NMR-Spektrum geben die Methylgruppen in ortho-Stellung eine Resonanz bei δ = 2,25 ppm und die para-Methylgruppen bei δ = 2,28 ppm. Die Protonen der Mesityl=reste geben ein breites Signal bei 6,85 ppm.

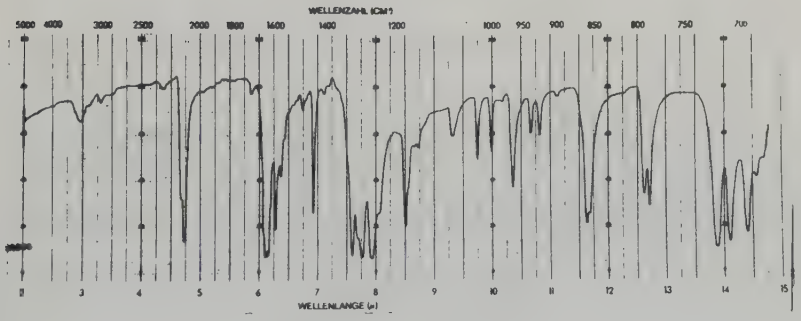
Das ^{13}C-NMR-Spektrum wird mit 90 MHz bei -30°C aufge=nommen. Ein time delay von 0,5 sec ist notwendig, um Gruppen mit großer Relaxationszeit zu messen. Hierzu gehören die Keto- und die Diazofunktion.

Die ortho-Methylgruppen geben ein Signal bei δ = 19,4, die para-Methylgruppen bei δ = 20,9 ppm. Das C-Atom 3 absorbiert bei δ = 87,6 ppm. Die aromatischen C-Atome in ortho-Stellung geben ein Signal bei δ = 133,2 ppm, die H-tragenden C-Atome in meta-Stellung geben ein Signal bei δ = 128,5 ppm, die quartären C-Atome an den

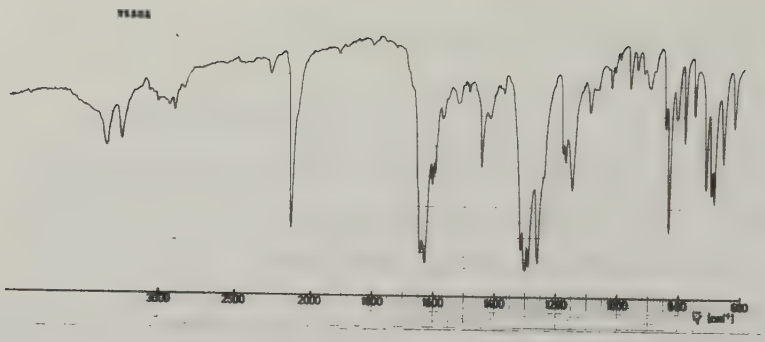
CO-Gruppen geben ein Signal bei δ = 135,1 ppm und die C-Atome in para-Stellung absorbieren bei 139,3 ppm. Die CO-Gruppe tritt bei δ = 190,5 ppm auf.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 334 (1%). Nach Abspaltung von Stickstoff sieht man das Fragment $M-N_2^{+}$ bei m/e = 306 (1%). $M-N_2$-Mesitylen$^{+\bullet}$ mit m/e = 186 (17%) ist bereits wesentlich intensiver. Als Fragmente findet man außerdem Mesitoyl^{+} mit m/e = 147 (100%), Mesityl^{+} mit m/e = 119 (25%), Benzyl^{+} mit m/e = 91 (34%) und Phenyl^{+} mit m/e = 77 (17%).

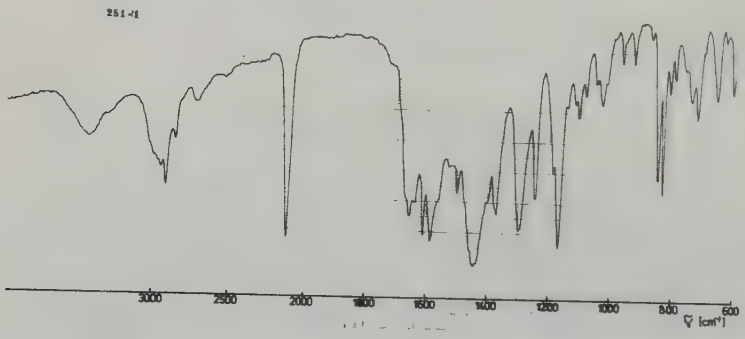
C.7. IR-Spektren der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen 37, 47, 57



Dibenzoyldiazomethan 47 in KBr



Benzoylmesitoyldiazomethan 57 in KBr

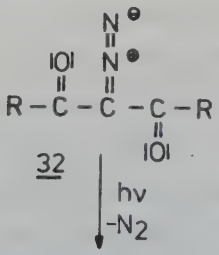


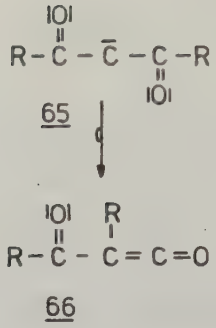
Dimesitoyldiazomethan 37 in KBr

D. Photolysen in Gegenwart von Methanol

D.1. Allgemeines

Werden 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen mit einer Lampe belichtet, welche intensiv ultraviolettes Licht emittiert, so spalten die 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen Stickstoff ab. Es bildet sich ein Carben, welches sich dadurch stabilisiert, daß ein Rest anionotrop wandert. Mit dem Elektronenpaar des Restes hat das C-Atom, welches nur noch ein Elektronensextett hatte, wieder ein Elektronenoktett. Das Produkt der Wolff-Umlagerung[7,16,17,18] ist ein Keten, welches weiterreagiert, wenn ihm entsprechende Reaktionspartner angeboten werden. Wenn die Photolysen in Methanol oder in absolutem Diethylether, dem ungefähr 9% Methanol zugesetzt worden waren, durchgeführt werden, so reagiert das gebildete Keten mit dem Methanol. Es entsteht ein Methylester. Als Nebenreaktionen kommen u. a. die Addition des Diethylethers an das Carben, die Addition des Methanols an das Carben und die Reduktion der Diazogruppe zum Hydrazon in Frage.





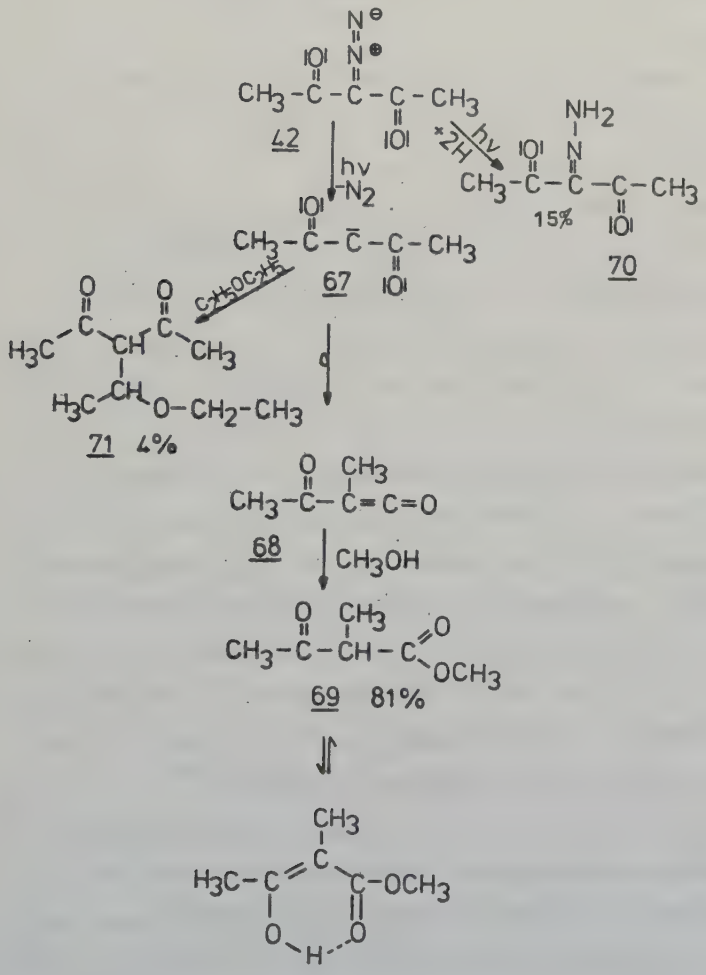
65

66

D.2. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Gegenwart von Methanol

Am besten bewährt haben sich die Photolysen in absolutem Diethylether/destilliertem Methanol = 10:1. Wegen der großen Reaktivität des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 kann die Belichtungsdauer kurz gewählt werden, um Sekundärreaktionen zu vermeiden. Das gelbe, flüssige Produktgemisch wird auf einer wassergekühlten Kieselgelsäule getrennt. In der ersten Fraktion findet man mit einer Ausbeute von 4% 3-(1-Ethoxy)-ethyl-2,4-pentandion 71, dessen Darstellung auf anderem Weg erstmals 1967 von Krasnaya et al.[38] veröffentlicht wurde.
In der zweiten Fraktion befindet sich mit einer Ausbeute von 81% der gesuchte 2-Methyl-3-oxo-buttersäuremethylester 69, welcher erstmals 1966 von Reed et al.[39] dargestellt wurde. Er siedet unter Normaldruck bei 65°C. Die dritte Fraktion enthält 2,3,4-Pentantrion-3-hydrazon 70, welches durch Reduktion aus der Diazoverbindung

entstanden ist. Die Ausbeute beträgt 15%. In der Literatur wurde diese Verbindung bisher nicht beschrieben. Sie kann bei 1 Torr und 40°C sublimiert werden. Das Hydrazon 70 bildet farblose, längliche Kristalle, welche bei 104 - 105°C schmelzen.



D.3. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Gegenwart von Methanol

2-Methyl-3-oxo-buttersäuremethylester 69 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das ^{13}C-NMR-Spektrum und das IR-Spektrum identifiziert.

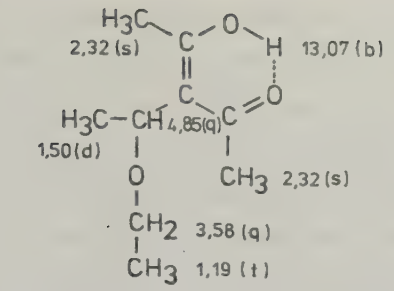
Die Verbindung liegt praktisch ausschließlich in der Ketoform vor, da Signale für die Enolform im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht zu entdecken sind.

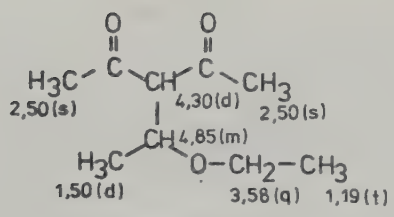
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt für die Methylgruppe am tertiären C-Atom ein Dublett bei δ = 1,35 ppm (^{3}J = 7,1 Hz), für die Methylgruppe an der Ketofunktion ein Singulett bei δ = 2,24 ppm, für das Proton am tertiären C-Atom ein Quartett bei δ = 3,53 ppm und für die Methylgruppe der Esterfunktion ein Singulett bei δ = 3,75 ppm.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegen die Signale für die Methylgruppe am tertiären C-Atom bei δ = 12,8 ppm, für die Methylgruppe an der Ketofunktion bei δ = 28,4 ppm, für das tertiäre C-Atom bei δ = 52,4 ppm, für die Estermethylgruppe bei δ = 53,4 ppm, für die Estercarbonylgruppe bei δ = 171,0 ppm und für die Ketogruppe bei 203,6.

Das IR-Spektrum zeigt die Banden der CO-Valenzschwingungen von Ester- und Ketofunktion bei 1740 cm^{-1}.

Das Additionsprodukt 3-(1-Ethoxy)-ethyl-2,4-pentandion 71 wird charakterisiert durch das ^{1}H-NMR-Spektrum und das Massenspektrum. Es liegt als Keto-Enol-Gemisch vor.(Verhältnis 47 : 53).





71

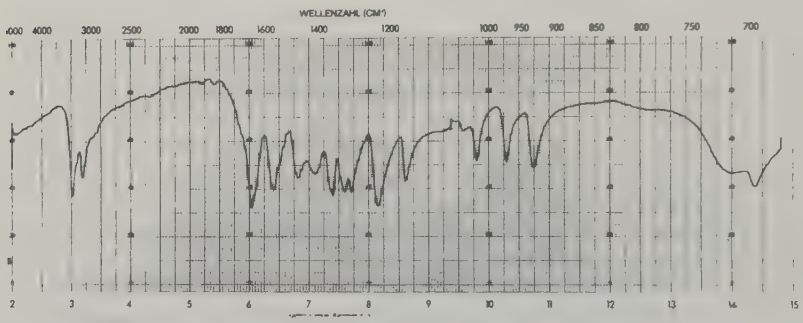
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 172 (1%), weiterhin sieht man Signale bei m/e = 155 (33%) für $M-OH^{+}$, bei m/e = 143 (28%) für $M-C_2H_5^{+}$, bei m/e = 100 (134) für $M-C_4H_8O^{+\bullet}$, bei m/e = 73 (99%) für $C_4H_9O^{+}$, bei m/e = 45 (100%) für $CH_3CH_2O^{+}$ und bei m/e = 43 (99%) für CH_3CO^{+}.

2,3,4-Pentantrion-3-hydrazon 70 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das ^{13}C-NMR-Spektrum, das IR-Spektrum und das Massenspektrum identifiziert.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Signale für die Methylgruppen bei δ = 2,30 ppm und bei δ = 2,50 ppm als Singuletts. Das Signal für die an den Stickstoff gebundenen H-Atome findet man bei δ = 10,5 ppm.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum zeigen die C-Atome 1/5 Signale bei δ = 26,3 ppm/ 31,6 ppm. Der Peak für das C-Atom 3 liegt bei 135,6 ppm und diejenigen der Ketogruppen bei δ = 197,5 ppm und bei δ = 197,6 ppm.

Im IR-Spektrum liegt die Bande der Ketogruppen bei 1660 cm^{-1} und die NH-Valenzschwingung bei 3310 cm^{-1}.



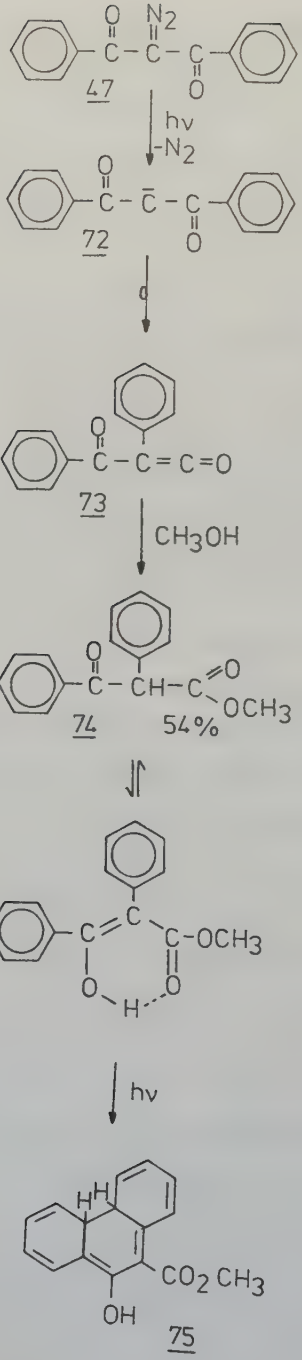
IR-Spektrum von 2,3,4-Pentantrion-3-hydrazon in KBr

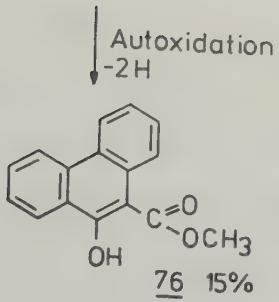
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 128 (34%). Die Abspaltung von CO führt zu dem Fragment mit der Masse m/e = 100 (86). Die Abspaltung eines Acetylrestes (CH_3CO) ergibt ein Fragment, welches ein Signal bei m/e = 85 (29%) liefert. Ein nicht zugeordneter Peak bei m/e = 82 (29%) hat die gleiche Intensität. Weitere Peaks findet man für $M-CH_3CO-CH_3]^{+\bullet}$ bei m/e = 70 (19%), für $M-CH_3CO-H_2O]^{+\bullet}$ bei m/e = 67 (29%) und für das Fragment $CH_3CO]^{+}$ bei m/e = 43 (100%).

D.4. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Gegenwart von Methanol

Bei der Photolyse von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Methanol erwartet man als Produkt den 2,3-

Diphenyl-3-oxo-propionsäuremethylester 74, welcher 1920 von Zimmermann et al.[40] erstmals synthetisiert wurde. Der 2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäuremethylester 74 bildet sich aus dem Diazodiketon 47 durch Stickstoffabspaltung, welche zum Carben 72 führt. An die Bildung des Carbens 72 schließt sich die Wolff-Umlagerung an, welche das Benzoyl-phenyl-keten 73 ergibt. Das Benzoyl-phenyl-keten 73 addiert Methanol. Bei der neuneinhalbstündigen Photolyse treten weitere Produkte auf, die säulenchromatographisch abgetrennt werden. Mit Benzol/Petrolether = 1:1 findet man als erste Fraktion mit einer Ausbeute von 15% den 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäuremethylester 76, welcher sich durch oxidative Cyclisierung während der Photolyse bilden kann. Er ist mit der in der Literatur beschriebenen Verbindung identisch[41,42,43]. Die vierte Fraktion enthält mit einer Ausbeute von 54% den erwarteten Benzoyl-phenyl-essigsäuremethylester 74. Die beiden Methylester werden aus Methanol umkristallisiert. 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäuremethylester 76 bildet aus Methanol farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 90-91°C, was dem Literaturschmelzpunkt[41] mit 90,6-91,2°C entspricht. 2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäuremethylester 74 wird zusätzlich aus Pentan umkristallisiert und bildet kleine, farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 74°C. In der Literatur werden Schmelzpunkte mit 73-74°C[44] und 75°C[45] beschrieben, welche mit meinem Schmelzpunkt gut übereinstimmen, während andere Autoren[40,46] deutlich niedrigere Schmelzpunkte angeben.


47
hν
-N2
72
73
CH3OH
74
54%
hν
75



76 15%

D.5. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Gegenwart von Methanol

2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäuremethylester 74 wird mit Hilfe des IR-Spektrums, des ^{1}H-NMR-Spektrums, des ^{13}C-NMR-Spektrums und des Massenspektrums identifiziert. Das IR-Spektrum zeigt die CO-Valenzschwingung bei 1670 cm^{-1} und die Bande der Estercarbonylgruppe bei 1740 cm^{-1} in reiner Phase in Kaliumbromid.

Das ^{1}H-NMR-Spektrum hat das Singulett für die drei Methylprotonen bei δ = 3,77 ppm und das Singulett für das Proton am tertiären C-Atom bei δ = 5,64 ppm. Die Signale der aromatischen Protonen liegen bei δ = 7,50 ppm für 8 H-Atome und bei δ = 8,00 ppm für 2 H-Atome (ortho-Benzoyl) in Deuterochloroform.

Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt das Signal der Methoxygruppe bei δ = 52,6 ppm, das Signal für das tertiäre C-Atom bei δ = 60,2 ppm. Für die aromatischen, H-tragenden C-Atome

findet man Absorptionen bei δ = 128,6 ppm, 128,8 ppm, 129,5 ppm, 132,9 ppm und bei 133,4 ppm (jeweils 2C). Die Signale für die beiden quartären, aromatischen C-Atome liegen bei δ = 135,6 ppm. Das Signal der Ester=carbonylfunktion findet man bei δ = 169,2 ppm und das Signal für die Ketofunktion bei δ = 193,1 ppm.

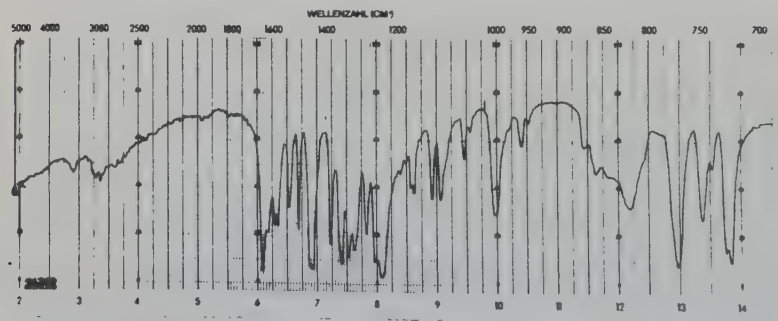
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 254 (4%), $M-CH_3OH^{+\bullet}$ bei m/e = 222 (6%), $C_{14}H_{12}O^{+\bullet}$ bei m/e = 196 (10%), $(C_6H_5)_2C_2^{+\bullet}$ bei m/e = 178 (5%), $C_6H_5CO^{+}$ bei m/e = 105 (100%) und einen Peak für $C_6H_5^{+}$ bei m/e = 77 (5%).

Auf Grund der Spektren liegt die Verbindung in der Ketoform vor.

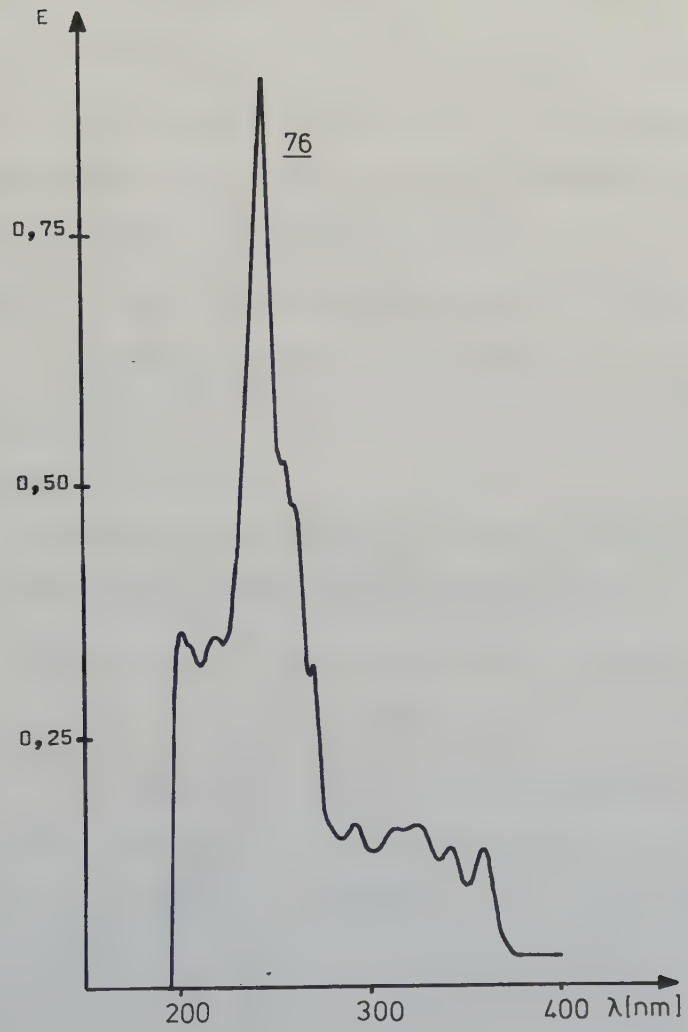
Der 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäuremethylester 76 wird nachgewiesen durch UV-, IR-, ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR- und Massenspektrum.

Das in Methanol aufgenommene UV-Spektrum zeigt ein Maximum bei 245 nm. (s. S. 43)

Das IR-Spektrum zeigt eine Ester-CO-Bande bei 1641 cm^{-1} und die Bande der OH-Gruppe bei 3450 cm^{-1}.



IR-Spektrum von 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäure=methylester in KBr

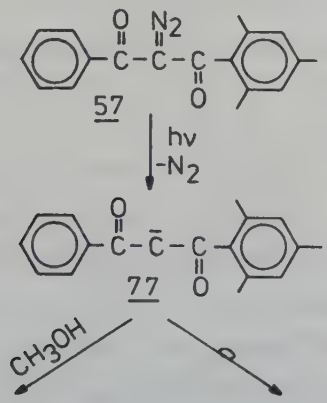

E
76
0,75
0,50
0,25
200
300
400 λ[nm]

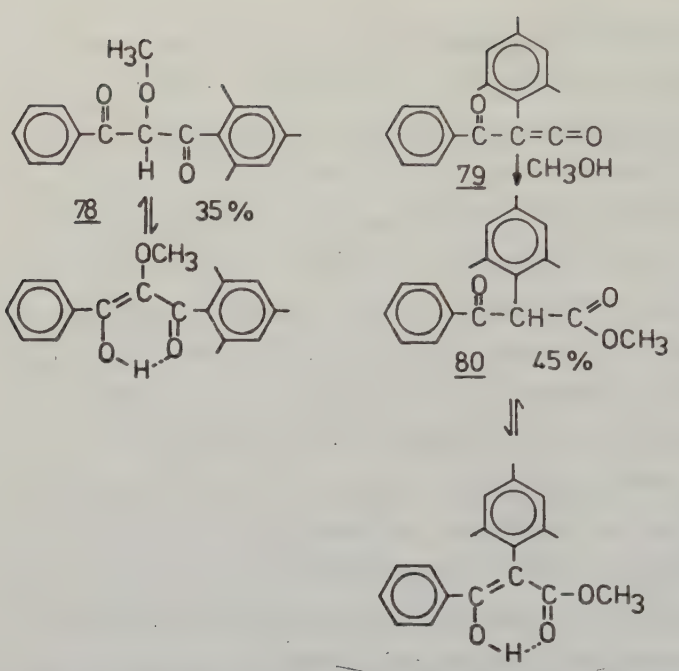
Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Absorption der Methylgruppe bei δ = 4,11 ppm. Die Signale der Aromaten liegen bei δ = 7,62 ppm und bei δ = 8,64 ppm (Verhältnis ca. 1:1).
Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen die Signale für die Methoxygruppe bei δ = 52,5 ppm, für das OH-tragende, aromatische C-Atom C-10 bei δ = 162,7 und für C-9 bei 101,5. Die H-tragenden, aromatischen C-Atome absorbieren bei δ = 122,4, 122,8, 124,2, 125,0, 126,0, 126,8, 127,6 und 130,4 ppm. Die chemischen Verschiebungen der quartären, aromatischen C-Atome sind 133,7, 129,3 und zwei weitere Signale, die im Pulk der intensiven Absorptionen der übrigen aromatischen C-Atome liegen. Das Signal des Estercarbonylkohlenstoffs liegt bei δ = 173,4 ppm. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 252 (37%) und den Basispeak bei m/e = 220 (100%) für $M-CH_3OH^{+\bullet}$.

D.6. Photolyse von 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Methanol

Bei der Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 57 dient absoluter Diethylether als Lösungsmittel, welchem ca. 9% destilliertes Methanol zugesetzt sind. Obwohl bei λ = 290 nm eingestrahlt wird, so daß das Absorptionsmaximum der Verbindung nicht genau getroffen wird, ist die Gasentwicklung zu Beginn der 1 1/2-stündigen Photolyse auffallend stark. Die 2-Diazo-1,3-

dicarbonylverbindung 57 spaltet sehr leicht elementaren Stickstoff ab und geht dabei in das Carben 77 über. Dieses kann sowohl bei einer Wolff-Umlagerung das Keten 79 bilden, als auch ohne Umlagerung mit Methanol zu dem Insertionsprodukt 78 reagieren. Das Keten 79 addiert Methanol und ergibt den Methylester 80. Beide erwarteten Produkte wurden in der Literatur noch nicht beschrieben. Nach der Photolyse wird der feste, gelbe Rückstand auf eine Kieselgelsäule gegeben und mit Benzol eluiert. Der 3-Phenyl-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäuremethylester 80 wird mit einer Ausbeute von 45% erhalten, das 1-Hydroxy-2-methoxy-3-mesityl-1-phenyl-prop-1-en-3-on 78, welches sehr labil ist, mit einer Ausbeute von 35%. Dünnschichtchromatographisch läßt sich eine geringe Menge eines dritten Produktes nachweisen. Nach dem ^{1}H-NMR-Spektrum des Rohproduktes entstehen der Methylester 80 und das Insertionsprodukt 78 in einem Verhältnis von 53:47.





Das dritte, nicht näher untersuchte Produkt, könnte ein Methylester sein, bei dem im Vergleich zu 80 Phenyl- und Mesitylrest vertauscht sind[27].

D.7. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Methanol

Der 3-Phenyl-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäuremethylester 80 wird durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum, sein ^{13}C-NMR-Spektrum, sein Massenspektrum und durch sein IR-Spektrum charakterisiert.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die ortho-Methylgruppen bei δ = 2,00 ppm, die para-Methylgruppe bei δ = 2,24 ppm

und die Estermethylgruppe bei δ = 3,72 ppm. Die aroma=tischen Protonen des Mesitylrestes absorbieren bei δ = 6,79 ppm, die aromatischen Protonen des Benzoylrestes bei δ = 7,20 ppm und das enolische Proton bei δ = 13,60. Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegen die Signale für die ortho-Methylgruppen bei δ = 20,1 ppm, für die para-Methyl=gruppe bei δ = 21,0 ppm, für die Estermethylgruppe bei δ = 52,1 ppm und für das C-Atom 2 bei δ = 100,6 ppm. Die H-tragenden, aromatischen C-Atome absorbieren bei δ = 127,6, 128,0, 128,4 (jeweils 2C) und bei δ = 129,9; die quartären, aromatischen C-Atome bei δ = 130,5, 134,8, 137,1 und bei δ = 137,9 ppm (2C). Das C-Atom 3 hat ein Signal bei δ = 169,6 ppm und das C-Atom 1 ein Signal bei δ = 174,1 ppm.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 296 (43%). Weitere Peaks werden gefunden für $M-CH_3OH^{\bullet+}$ bei m/e = 264 (47%), für $M-CH_3OH-CO^{\bullet+}$ bei m/e = 236 (5%), für $M-C_6H_5^{+}$ bei m/e = 219 (7%), für $M-C_6H_5CO^{+}$ bei m/e = 191 (5%) und für $M-C_6H_3(CH_3)_3^{\bullet+}$ bei m/e = 176 (13%). Die m/e-Werte 147 (16%), 119 (4%) und 105 (100%) ent=sprechen den Mesitoyl-, Mesityl- und Benzoylionen. Zwei weitere Signale bei m/e = 91 (8%) und bei m/e = 77 (40%) werden von den Fragmenten $C_7H_7^{+}$ und Phenyl^{+} hervorge=rufen.

Das IR-Spektrum zeigt eine Bande der CO-Valenzschwin=gung der Estergruppe bei 1650 cm^{-1}, aber keine Bande für eine Ketogruppe, da der Methylester 80 enolisiert vorliegt. Die enolische OH-Gruppe absorbiert bei ca. 3380 cm^{-1}.

Das 1-Hydroxy-2-methoxy-3-mesityl-1-phenyl-prop-1-en-3-on 78 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das Massenspektrum und das IR-Spektrum identifiziert. 78 liegt als Enol vor.

Das Signal der Methoxygruppe liegt bei δ = 3,49 ppm, das Signal des enolischen Protons bei δ = 13,48 ppm. Die ortho-Methylgruppen absorbieren bei δ = 2,09 ppm, die para-Methylgruppe bei δ = 2,27 ppm. Der Mesitylrest ergibt ein breites Signal bei δ = 6,86 ppm und die Protonen des Phenylrestes absorbieren bei δ = 7,20.

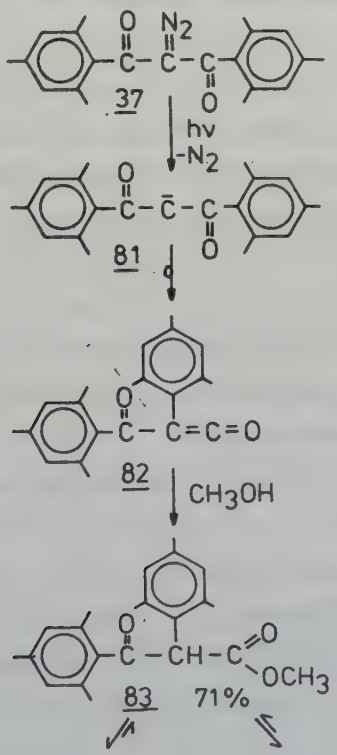
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 338 (2%). Bei der Fragmentierung entsteht $M-C_6H_3(CH_3)_3-CH_3OH^{\urcorner+\bullet}$ mit m/e = 186 (7%). Die Fragmente Mesitoyl$^+$ bei m/e = 147 (15%), Mesityl$^+$ bei m/e = 119 (4%), $C_7H_7^{\urcorner+}$ bei m/e = 91 (100%) und $C_6H_5^{\urcorner+}$ bei m/e = 77 (7%) entstehen erwartungsgemäß.

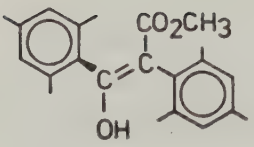
Das IR-Spektrum zeigt eine Bande bei 1112 cm^{-1} für den Methylether und eine Bande bei 3380 cm^{-1} für die Hydroxygruppe. Die CO-Valenzschwingung liegt bei 1650 cm^{-1}.

D.8. Photolyse von 2-Diazo-1,3-di-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 37 in Gegenwart von Methanol

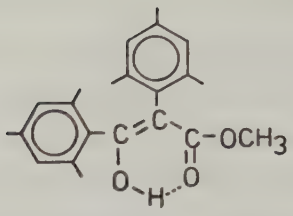
Dimesitoyldiazomethan 37 wird in absolutem Diethylether mit einem Zusatz von ungefähr 9% destilliertem Methanol mit Pyrex-gefiltertem Licht bestrahlt. Die Gasentwicklung ist auffallend stark. Nach 1 1/2 Stunden

ist sie praktisch beendet. Dünnschichtchromatographisch erkennt man 2 Haupt- und 3 Nebenprodukte. Die Substanzen können auf einer Kieselgelsäule mit Benzol getrennt werden. Bei den beiden Hauptprodukten handelt es sich um 2,3-Di-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäuremethylester 84,85, welcher mit einer Ausbeute von 71% isoliert wird. Er liegt nach Auskunft der Spektren als cis-trans-Gemisch (52:19) vor. Die cis-Form 85 ist in Tetrachlorkohlenstoff schlecht und in Deuterochloroform gut löslich. Sie bildet aus Tetrachlorkohlenstoff farblose Nadeln und aus Deuterochloroform farblose, sternförmige Kristalle.





84 19 %



85 52 %

Normalerweise liegt bei einem ß-Ketocarbonsäureester ausschließlich die cis-Form vor. Sie ist durch die intramolekulare H-Brücke begünstigt. Hier muß man jedoch bei der cis-Form eine starke sterische Hinderung der Mesitylreste annehmen, so daß auch die trans-Konfiguration auftritt.

D.9. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-di-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in Gegenwart von Methanol

Der 2,3-Di-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäuremethylester wird durch ^{1}H-NMR-, ^{13}C-NMR-, Massen- und IR-Spektren charakterisiert.
Die Auswertung der Spektren ergibt, daß 85 in der cis-Enolform vorliegt.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Signale der ortho-Methylgruppen bei δ = 2,05 ppm und bei δ = 2,14 ppm, die Signale der para-Methylgruppen bei δ = 2,17 ppm und bei δ = 2,29 ppm. Die Signale liegen für die Estermethyl-

gruppe bei δ = 3,75 ppm, für die aromatischen Protonen der Mesitylgruppen bei δ = 6,67 ppm und 6,71 ppm und für das enolische Proton bei δ = 13,59 ppm.
Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegen die Signale der ortho-Methyl-gruppen bei δ = 20,2 ppm und bei δ = 20,4 ppm, für die para-Methylgruppen bei δ = 20,8 ppm und bei δ = 21,0, für die Estermethylgruppe bei δ = 51,9 ppm und für C-2 bei δ = 104,5 ppm. Die sich stark überlagernden Signale der aromatischen C-Atome können nicht zugeordnet werden. Das enolische C-Atom C-3 und der Estercarbonylkohlenstoff absorbieren bei 172,9/173,9.
Im Massenspektrum erscheint der Molekülpeak $M^{+\cdot}$ bei m/e = 338 (11%). Fragmente geben Peaks für $M-OCH_3^{+}$ bei m/e = 307 (7%), für $M-CH_3OH^{+\cdot}$ bei m/e = (4%), für $M-C_2H_3O_2^{+}$ bei m/e = 279 (6%), für $M-C_6H_3(CH_3)_3^{+\cdot}$ bei m/e = 218 (3%) und für $M-C_6H_3(CH_3)_3-CH_3OH^{+}$ bei 186 (35%). Der Basispeak für das Mesitoylion liegt bei m/e = 147 (100%) und die Peaks der Fragmente $C_6H_2(CH_3)_3^{+}$ bei m/e = 119 (23%) und $C_7H_7^{+}$ bei m/e = 91 (62%).
Im IR-Spektrum sieht man die CO-Valenzschwingung bei 1620 cm^{-1} und die Bande der OH-Gruppe bei 3475 cm^{-1}.
Die trans-Enolform 84 identifizierte ich durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das ^{13}C-NMR-Spektrum, das Massenspektrum und das IR-Spektrum.
Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt die Signale für die ortho-Methylgruppen bei δ = 2,34 ppm und für die para-Methylgruppen bei δ = 2,39 ppm. Es handelt sich um eine zufällige Isochronie (vgl. das ^{13}C-NMR-Spektrum). Die

Methoxygruppe absorbiert bei δ = 3,49 ppm. Die aroma=tischen Protonen liegen bei δ = 6,93 ppm und bei δ = 7,02 ppm und das enolische Proton bei 14,07 ppm. Das ^{13}C-NMR-Spektrum zeigt die Signale der ortho-Me=thylgruppen bei δ = 20,1 ppm und bei δ = 20,6 ppm, das Signal der para-Methylgruppen bei δ = 21,1 ppm (2C) und das Signal der Methoxygruppe bei δ = 51,3 ppm. Dem C-Atom 2 wird das Signal bei δ = 108,6 ppm zugeordnet. Die H-tragenden aromatischen C-Atome erscheinen bei 128,3 und 128,2. Die quartären C-Atome bei 138,6, 138,4, 138,1 und 135,4 sind nicht eindeutig zuzuordnen. Die O-tragenden C-Atome liegen bei 162,6 und 106,6 ppm. Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 338 (2%). Die Fragmentierung ergibt Peaks für $^{M}-C_6H_3(CH_3)_3-CH_3OH\urcorner^+$ bei m/e = 186 (7%), für Mesityl$^+$ bei m/e = 147 (15%) und für Mesityl$^+$ bei m/e = 119 (4%). Der Peak für $C_7H_7\urcorner^+$ bei m/e = 91 (100%) liefert den Basispeak. Einen weiteren Peak findet man bei m/e = 77 (7%) für $C_6H_5\urcorner^+$. Das IR-Spektrum zeigt die CO-Valenzschwingung bei 1715 cm^{-1} und die Bande für die enolische OH-Gruppe bei 3466 cm^{-1}.

E. Photolysen in absolutem Diethylether

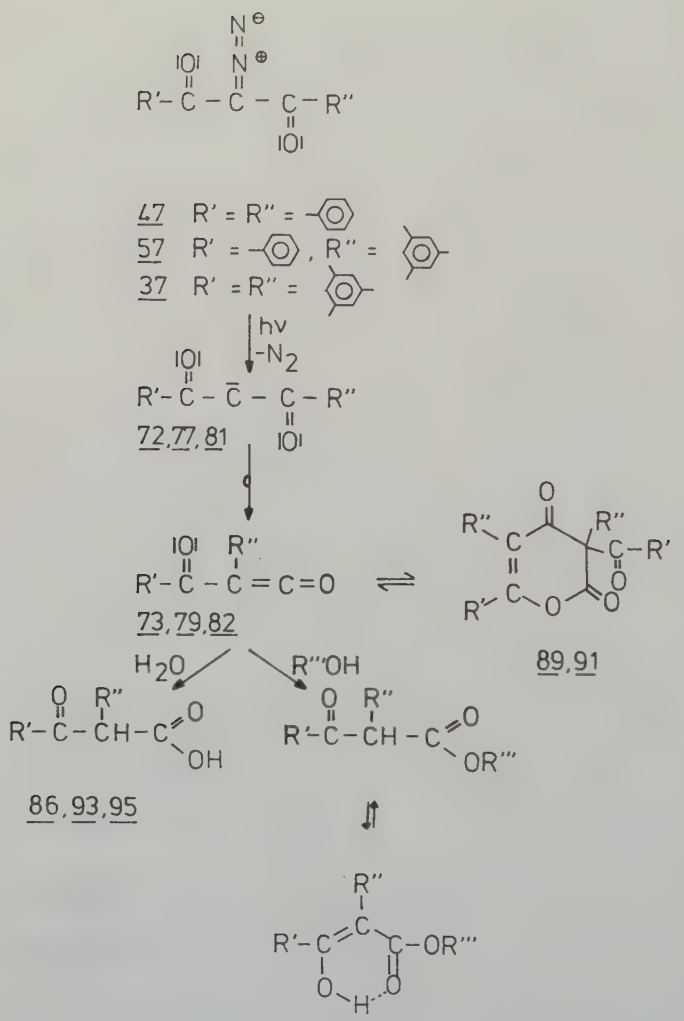
E.1. Allgemeines

Die 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen 37, 47, 57 werden auch in absolutem Diethylether belichtet. Nachdem Stick=stoff abgespalten wurde, stabilisiert sich das entstehende Carben durch die anionotrope Wanderung eines Restes R.

Dieses führt zu den Acylketenen 73, 79, 82. Die Acyl=ketene liegen teilweise monomer, teilweise dimer und zum Teil oligomer vor. Dieses zeigen IR- und Massen=spektren. Der Anteil monomeren Ketens nimmt mit zuneh=mender sterischer Hinderung zu. Daher liegt Mesityl=mesitoylketen 82 überwiegend monomer vor, während Benzoylphenylketen 73 überwiegend dimer und oligomer vorliegt. Benzoylmesitylketen 79 nimmt eine Mittelstel=lung ein, liegt aber bereits zu einem deutlichen Teil monomer vor. Als Kriterium dafür dient die typische Ketenbande im IR-Spektrum (vgl. E.2 & E.4.).

Ketene können mit Wasser zu Säuren, mit Alkoholen zu Estern und mit Aminen zu Amiden reagieren. Jäger et al.[47] lassen ein Amin in Gegenwart von wäßriger Natronlauge mit Diketen reagieren. Dieses reagiert als Keten mit dem Amin und man erhält das Zwischenprodukt für zwei Farbstoffe zum Färben von Baumwolle.

Auch die hier dargestellten Acylketene können mit Wasser zu den entsprechenden ß-Ketocarbonsäuren 86, 93, 95 reagieren, welche decarboxylieren und die Ketone 83, 88, 94 ergeben. Mit Methanol oder Ethanol erhält man die Methylester 74, 80, 84, 85 bzw. die Ethylester 90, 92. Die ß-Ketoester liegen teilweise enolisiert vor, da über eine H-Brücke ein Sechsring sich ausbilden kann, welcher in einigen Fällen energetisch günstiger als die Ketoform ist.

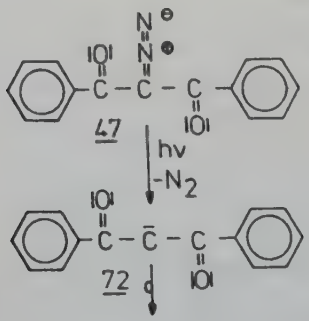

47 R' = R'' =
57 R' = , R'' =
37 R' = R'' =
hν
-N2
72, 77, 81
73, 79, 82
89, 91
H2O
R''OH
86, 93, 95

E.2. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in absolutem Diethylether

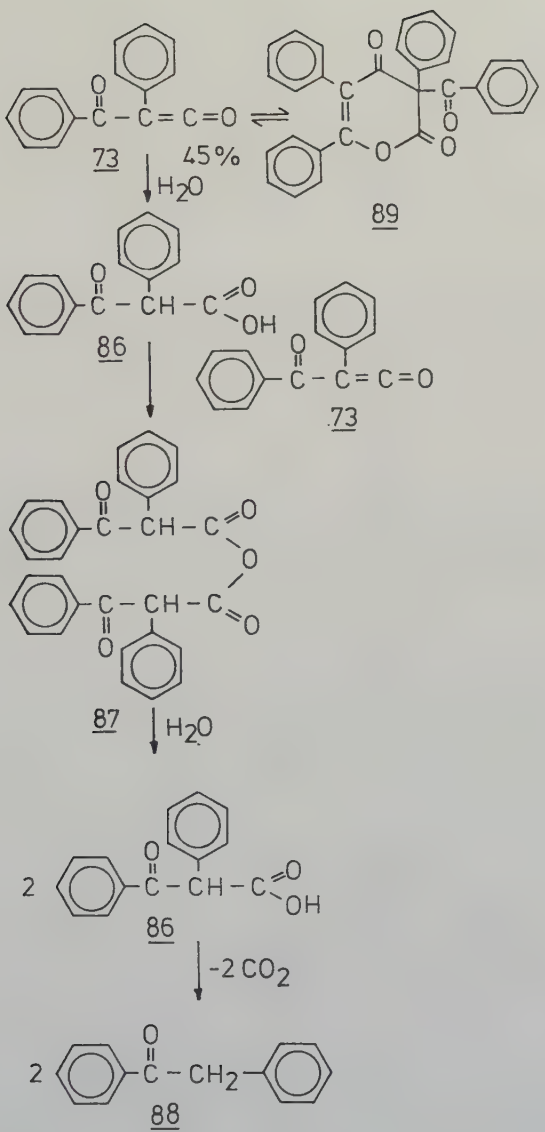
2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 wird in absolutem Diethylether unter Feuchtigkeitsausschluß belichtet. Die Gasentwicklung setzt sofort heftig ein. Ein Feststoff scheidet sich aus. Nach 2 1/2 Stunden zeigt das Dünn=schichtchromatogramm ein Hauptprodukt und zwei Neben=produkte. Der Feststoff wird abfiltriert. Es handelt sich überwiegend um dimeres Benzoylphenylketen 89 mit einem Monomerenanteil. Es ist gut löslich in Chloroform, weniger gut löslich in Aceton. Benzoylphenylketen 89 schmilzt bei 94°C unter Zersetzung, wobei vermutlich Kohlen=monoxid abgespalten wird. Ein Dünnschichtchromatogramm auf einer Kieselgelplatte zeigt nach dem Entwickeln mit Toluol, daß kein Tolan bei der Zersetzung entsteht. Die Ausbeute an monomerem plus dimerem Benzoylphenyl=keten 89 beträgt nach dem Abfiltrieren 33%. Da das Acylketen mit Wasser reagieren kann, wobei 1,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäure 86 entsteht, welche mit weiterem Keten 73 zu dem Anhydrid 87 reagiert, kann der Wasser=verbrauch auch zur Ausbeutebestimmung herangezogen werden. Dabei muß auch an die Hydrolyse des Anhydrides 87 durch weiteres Wasser zur ß-Ketosäure 86 gedacht werden. Auf Grund des Wasserverbrauchs kann eine Gesamt=ausbeute von 45% berechnet werden.
Zur Stabilität des dimeren Benzoylphenylketens 89 ist zu sagen, daß es nach einer Stunde am Rotations=

verdampfer durch den Wasserdampf zum Anhydrid 87 reagiert hat. Läßt man es einen Tag im offenen Becherglas stehen, so findet man Desoxybenzoin 88, welches durch Decarboxylieren aus der 1,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäure 86 entstanden ist. Bleibt das Acylketen 89 3 Tage in Deuterochloroform gelöst bei Raumtemperatur stehen, so findet sich nur wenig Desoxybenzoin 88.

Die Reaktion des Acylketens 73 mit Wasser wird durch Protonenkernresonanzmessungen verfolgt. Es wird in trockenem Deuterochloroform gelöst, ein ^{1}H-NMR-Spektrum aufgenommen und danach 0,1 ml Wasser zugegeben. Das ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt jetzt ein Signal bei δ = 4,9 ppm, welches das Proton am tertiären C-Atom des Anhydrides anzeigt. Nach Zugabe von weiteren 0,1 ml Wasser zeigt das ^{1}H-NMR-Spektrum das Signal bei δ = 5,8 ppm für das Proton am tertiären C-Atom der β-Ketosäure 86. Diese zersetzt sich unter Kohlendioxidentwicklung zum Des= oxybenzoin 88, welches sich durch das Signal bei δ = 4,4 ppm für die Methylengruppe zu erkennen gibt.

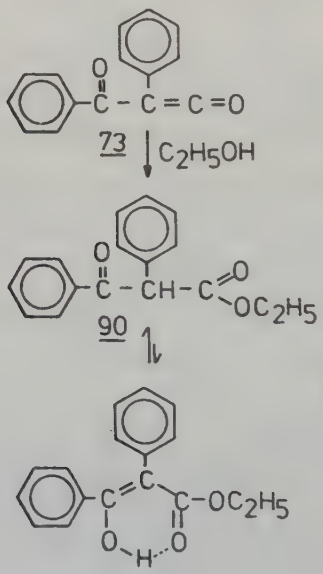


47 72


73
45%
89
86
73
87
2
86
-2 CO2
2
88

Da es nicht gelingt, das Acylketen 89 durch Umkristallisieren oder durch Ausschütteln zu reinigen, wird der Versuch unternommen, es zu sublimieren. Die Sublimation bei $5 \cdot 10^{-3}$ Torr und 85°C führt zur Zersetzung. Es bleibt ein beträchtlicher nicht sublimierender Rückstand. Das Acylketen 89 und sein Monomeres 73 sind nicht mehr nachzuweisen.

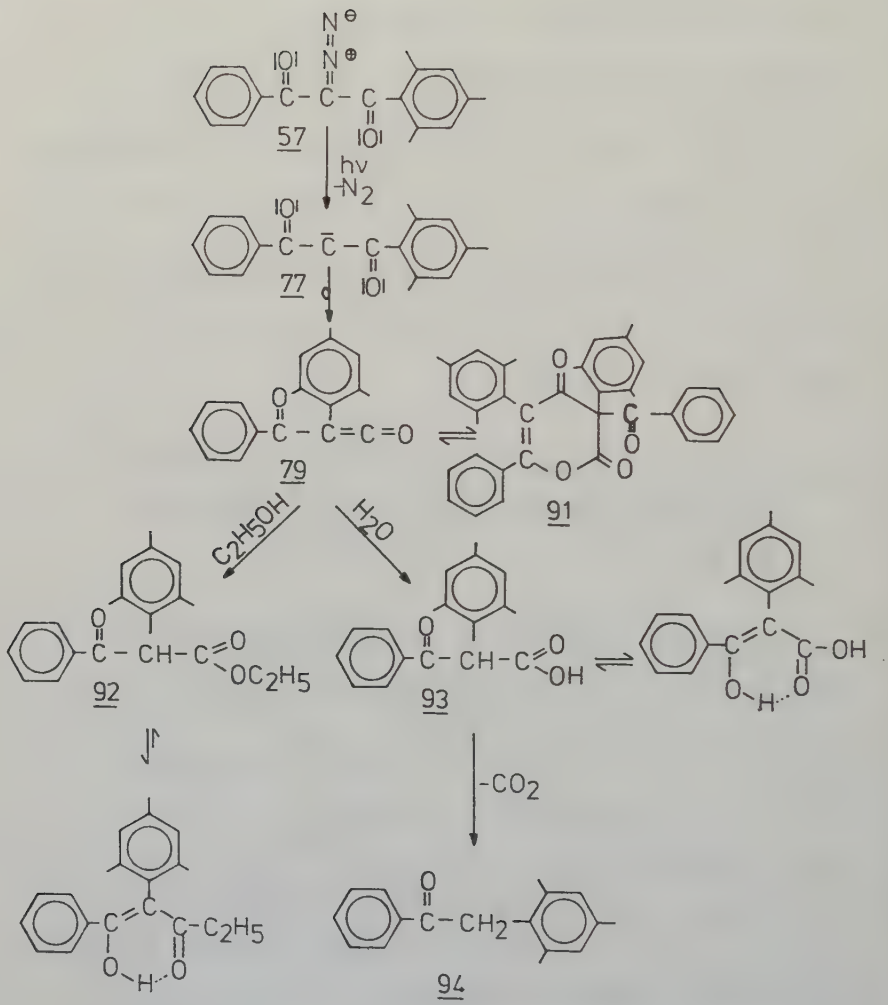
In Gegenwart von Ethanol erhält man aus 73 den Ethylester 90, der bereits 1932 von Howk et al.[48] dargestellt wurde.



2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäureethylester 92 verändert sich während zweiwöchiger Lagerung im Kühlschrank so, daß die resultierende Substanz sich nicht mehr in Diethylether und auch nicht mehr in Chloroform löst.
Analog wurde die Reaktion mit Methanol durchgeführt. Die Ausbeute am Methylester 74 beträgt 84 %. Die Identität der Substanz wird durch ein ^{1}H-NMR-Spektrum überprüft.
Abfangversuche des Ketens 73 mit Benzalanilin, 3-Thio-2-phenyl-4H-pyridin und mit 2-Phenyl-4,4-dimethyl-2H-isoxazol gelingen nicht.

E.3. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in absolutem Diethylether

Benzoylmesitoyldiazomethan 57 wird in absolutem Diethylether belichtet. Das isolierte Benzoylmesitylketen 79 entsteht durch Stickstoffabspaltung aus dem Diazodiketon 57, wenn sich das Carben 77 durch eine **Wolff**-Umlagerung stabilisiert. Hierbei ist die Wanderung des Mesitylrestes stark bevorzugt, wie R. Müller[27] zeigen konnte.
Das Benzoylmesitylketen 79 wird in Deuterochloroform, welches zum Entfernen des Wassers und des Ethanols einige Tage über einem Molekularsieb von 4 Å gelagert worden war, gelöst. Die Lösung wird geteilt. Zu einer Hälfte gibt man Wasser, zur anderen Ethanol. Benzoylmesitylmethan 94 und 3-Phenyl-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäureethylester 92 entstehen.



Nebenprodukte, die sich aus der Phenylwanderung in 77 ergeben, wurden nicht weiter verfolgt.

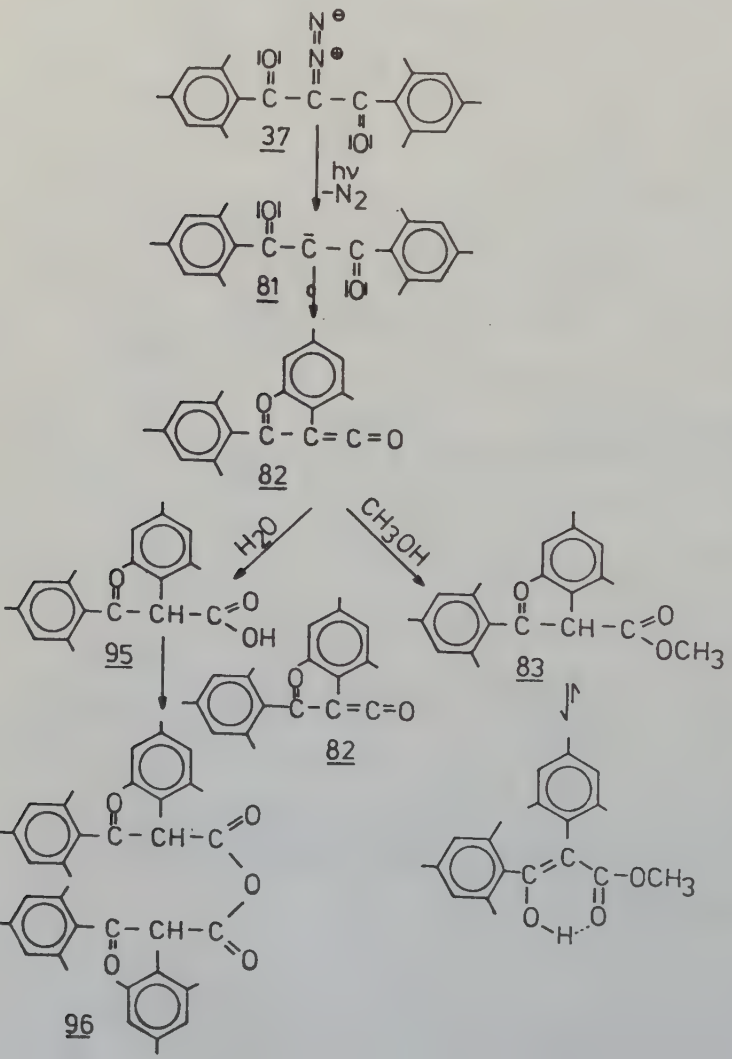
E.4. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in absolutem Diethyl-ether

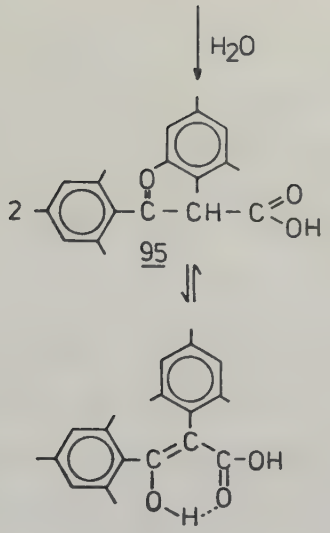
2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 wird in absolutem Diethylether unter Feuchtigkeits-ausschluß belichtet. Das Diazodiketon 37 verliert den Stickstoff unter Ausbildung des Carbens 81, welches sich durch die anionotrope Wanderung eines Mesityl-restes zum Mesitylmesitoylketen 82 stabilisiert. Durch die sterische Hinderung liegt dieses Keten in der mono-meren Form vor. Entgegen den Angaben von Zabransky et al.[49] und Boume et al.[50] beobachtete ich keine photo-chemische Zersetzung des Ketens 82, während obenge-nannte Autoren[49,50] beim unsubstituierten Keten in der Gasphase eine Zersetzung zu Methylen und Kohlenmonoxid beobachten konnten.

Das Keten 82 wird in Deuterochloroform gelöst, welches über einem Molekularsieb von 4 Å Porendurchmesser ge-trocknet wurde. Dadurch ist auch keine Reaktion mit Ethanol zu befürchten, welches in Chloroform enthalten sein kann. Eine scharfe Bande im IR-Spektrum bei 2260 cm^{-1} und ein FD-Massenspektrum in trockenem Aceton zeigen an, daß die monomere Form des Acylketens 82 vor-liegt. Der Molekülpeak $M^{+\cdot}$ liegt bei m/e = 306. Die Masse des Dimeren wird nicht gefunden. Unter den scho-nenden FD-Bedingungen tritt nur eine Abspaltung von Kohlenmonoxid auf: m/e = 278.

Wie die anderen dargestellten Acylketene 73 und 79 kann auch 82 mit Wasser zur ß-Ketocarbonsäure und mit Alkohol zu Estern reagieren.

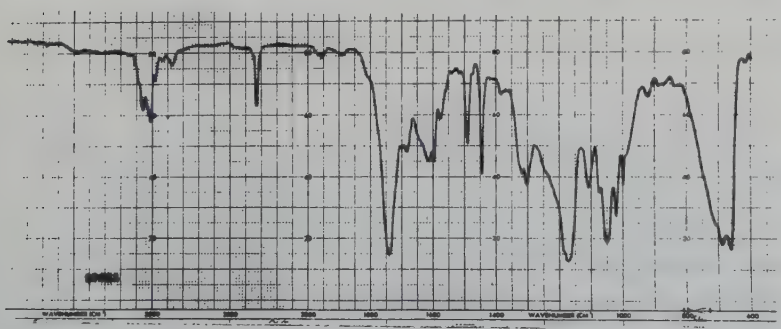
Isoliertes Mesitylmesitoylketen 82 wird mit Methanol behandelt. Mesitoyl-mesityl-essigsäuremethylester 83 kann isoliert und durch Protonenkernresonanzspektroskopie identifiziert werden.





E.5. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in absolutem Diethylether

Benzoylphenylketen 73 und sein Dimeres 89 werden durch das IR-Spektrum und das Massenspektrum charakterisiert.



IR-Spektrum von Benzoylphenylketen in $CHCl_3$

Im IR-Spektrum (s.S. 63) sieht man beim Messen in reiner Phase und in Chloroform die CO-Valenzschwingungen bei 1740 cm^{-1}. Die Ketengruppierung der monomeren Form absorbiert bei 2330 cm^{-1}. Da die Bande der Ketengruppierung im IR-Spektrum relativ schwach ist, muß davon ausgegangen werden, daß das Acylketen 73 weitgehend als Dimeres 89 vorliegt.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ des Monomeren 73 bei m/e = 222 (27%) und den Benzoylpeak als Basispeak bei m/e = 105 (100%). Weitere Fragmente erscheinen bei m/e = 77 (36%) für $C_6H_5^{+}$ und bei m/e = 91 (5%) für $C_7H_7^{+}$. Das Dimere 89 hat seinen Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 444 und zeigt eine Decarboxylierung zu m/e = 400.

2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäureethylester 90 wird mit Hilfe des ^{1}H-NMR-Spektrums und des Massenspektrums identifiziert.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man ein Triplett für die Methylgruppe bei δ = 1,25 ppm und ein Quartett für die Methylengruppe bei δ = 4,24 ppm (^3J = 7,3 Hz). Das Proton am tertiären C-Atom ergibt ein Singulett bei δ = 5,65. Die aromatischen Protonen absorbieren bei δ = 7,98 ppm (2H, o-Benzoyl) und bei δ = 7,36 ppm (8H). Das enolische Proton bei δ = 10,03 ppm zeigt an, daß fast 10% der Verbindung in der Enolform vorliegen.

Im Massenspektrum liegt der Molekülpeak bei m/e = 268 (8%). Die Abspaltung von Ethanol führt zu dem Fragment mit der Masse m/e = 222 (9%). Daneben spielt die McLafferty-Umlagerung mit anschließender Kohlendioxid-

eliminierung eine entscheidende Rolle: m/e = 196 (3%). Durch Wasserabspaltung entsteht auf diesem Zerfallsweg das Ion $Ph_2C_2O^{+\bullet}$ mit m/e = 178 (1,5%). Die weiteren Peaks im Massenspektrum werden bei m/e = 118 (15%), 105 (100%) und 77 (40%) gefunden. Sie entsprechen den Fragmenten $M-C_6H_5-CO_2C_2H_5^{+\bullet}$, $C_6H_5CO^+$ und $C_6H_5^+$.

Desoxybenzoin 88, welches durch Umkristallisieren aus absolutem Diethylether gereinigt wurde, hat den Literaturschmelzpunkt[51] von 56°C. Die Identität wird mit dem ^{1}H-NMR-Spektrum[52,53], dem ^{13}C-NMR-Spektrum, dem Massenspektrum und dem IR-Spektrum[52] nachgewiesen.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum zeigt sich das Singulett der Methylengruppe bei δ = 4,2 ppm und die Absorption der aromatischen Protonen bei δ = 7,2 - 8,1 ppm.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum findet man das Signal der Methylengruppe bei δ = 45,3 ppm, das Signal der CO-Gruppe bei δ = 197,4 ppm und die Absorption der aromatischen C-Atome bei δ = 126,7 - 134,5 ppm.

Im Massenspektrum zeigt sich der Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 196 (8%), das Fragment Benzoyl$^+$ bei m/e = 105 (100%), $C_7H_7^+$ bei m/e = 91 (6%) und Phenyl$^+$ bei m/e = 77 (30%).

Das IR-Spektrum zeigt die CO-Valenzschwingung bei 1680 cm^{-1}.

E.6. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in absolutem Diethylether

Benzoylmesitylketen 79 und sein Dimeres 91 werden durch

^{13}C-NMR-Spektrum[54,55], Massenspektrum und IR-Spektrum charakterisiert.

Im IR-Spektrum sieht man die CO-Valenzschwingung bei ungefähr 1700 cm^{-1} und die Bande der freien Ketengruppe bei 2240 cm^{-1}. Da letztgenannte nur mittelstark ist, liegt nur ein Teil der Verbindung monomer vor.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum erscheinen die Signale der ortho-Methylgruppen bei δ = 20,2 ppm, der para-Methylgruppe bei δ = 21,1 ppm. Die Aromaten absorbieren bei δ = 127,6 - 138,0 ppm. Während man Signale findet, die auf die Lactonstruktur des Dimeren 91 hinweisen, lassen sich die intensitätsschwachen Signale der quartären C-Atome des Monomeren 79 nicht finden.

Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 264 (4%). Im Verlauf der Fragmentierung des Moleküls wird Benzol abgespalten, was zu dem Fragment M-Benzol$^{+\bullet}$ mit m/e = 186 (5%) führt. Weitere Fragmente werden angezeigt durch die Peaks bei m/e = 147 für Mesitoyl$^+$, bei m/e = 119 (10%) für Mesityl$^+$, bei m/e = 105 (100%) für Benzoyl$^+$ als Basispeak, bei m/e = 91 (20%) für $C_7H_7^+$ und bei m/e = 77 (42%) für $C_6H_5^+$.

Benzoylmesitylessigsäureethylester 92 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum und das Massenspektrum identifiziert.

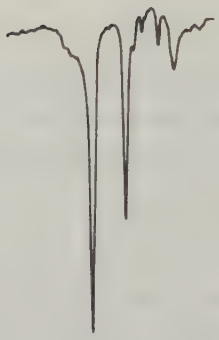
Im ^{1}H-NMR-Spektrum liegen die Signale der Estermethyl-gruppe als Triplett bei δ = 1,19 ppm und für die Ester-methylengruppe bei δ = 4,22 ppm (^3J = 7,2 Hz) als Quartett. Die Methylgruppen in ortho-Stellung ergeben ein Signal bei δ = 2,01 ppm und die para-Methylgruppe

eines bei δ = 2,25 ppm. Die aromatischen Protonen des Mesitylrestes absorbieren bei δ = 6,78 ppm und diejenigen des Phenylrestes bei δ = 7,25 ppm. Das Signal des enolischen Protons findet man bei δ = 13,71 ppm. Es zeigt, daß die Verbindung unter diesen Bedingungen weitgehend enolisiert ist.

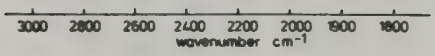
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e = 310 (23%), den Fragmentpeak $M-C_2H_6O^{+\bullet}$ bei m/e = 264 (29%), denjenigen für M-Ethanol-Benzol$^{+\bullet}$ bei m/e = 186 (53%), das Signal für Mesitoyl$^+$ bei m/e = 147 (25%) und das Signal für Mesityl$^+$ bei m/e = 119 (9%). Der Basispeak geht auf Benzoyl$^+$ zurück und liegt bei m/e = 105 (100%). Die Fragmente $C_7H_7^+$ und $C_6H_5^+$ ergeben Peaks bei m/e = 91 (10%) und bei m/e = 77 (41%).

E.7. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 37 in absolutem Diethylether

Mesitylmesitoylketen 82 charakterisierte ich durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das Massenspektrum und das IR-Spektrum. Im IR-Spektrum (s.S. 68) findet man die CO-Valenzschwingung bei 1618 cm^{-1} und eine starke Bande des monomeren Ketens bei 2260 cm^{-1}. Die CN_2-Stretch-Schwingung des Diazodiketons 37 ergibt eine Bande, welche anzeigt, daß die photochemische Reaktion nicht quantitativ ablief.



IR-Spektrum von Mesityl-mesitoylketen in $CDCl_3$



Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Signale der ortho-Methylgruppen bei δ = 2,25 ppm und bei δ = 2,35 ppm, die Signale der para-Methylgruppen bei δ = 2,30 ppm und bei δ = 2,40 ppm. Die Absorptionen der aromatischen Protonen liegen bei δ = 6,65 ppm und bei δ = 6,69 ppm. Im Massenspektrum findet man den Molekülpeak $M^{+\cdot}$ bei m/e = 306 (1%). Als Fragmente erscheinen Mesitoyl$^+$ bei m/e = 147 (10%), Mesityl$^+$ bei m/e = 119 (2%), $C_7H_7^+$ bei m/e = 91 (100%) als Basispeak und $C_6H_5^+$ bei m/e = 77 (3%).

Das nach dem Decarboxylieren der Säure 95 entstehende Keton 63 wird durch das ^{1}H-NMR-Spektrum, das ^{13}C-NMR-Spektrum und das Massenspektrum identifiziert.

Im ^{1}H-NMR-Spektrum findet man die Signale der ortho-ständigen Methylgruppen bei δ = 2,12 ppm und bei δ = 2,17 ppm, die der para-ständigen Methylgruppen bei δ = 2,24 ppm und bei δ = 2,29 ppm. Die Methylengruppe des Mesitylmesitoylmethans 63 gibt ein Signal bei δ = 4,04 ppm. Die aromatischen Protonen ergeben breite Singuletts bei δ = 6,78 ppm und bei δ = 6,84 ppm. Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegen die vier Signale der Methyl-gruppen in einem Pulk bei ungefähr 19,7. Die Absorption bei δ = 45,6 ppm geht auf die CH_2-Gruppe zurück. Die aromatischen C-Atome waren aus dem Spektrum nicht einzeln zu identifizieren.
Das Massenspektrum zeigt den Molekülpeak $M^{+\bullet}$ bei m/e= 280 (1%). Mesitoyl$^+$ ergibt ein Signal bei m/e = 147 (69%), M-Mesitoyl^{+} eines bei m/e = 133 (4%), Mesityl$^+$ eines bei m/e = 119 (14%), $C_7H_7^+$ eines bei m/e = 91 (100%) als Basispeak und $C_6H_5^+$ gibt ein Signal bei m/e = 77 (5%).

F. Photolysen in wassergesättigtem Diethylether (Dioxan)

F.1. Allgemeines

Die Photolysen der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen in Gegenwart von Wasser führen zu ß-Ketocarbonsäuren. Diese decarboxylieren leicht, wobei Ketone erhalten werden. Bei der photochemischen Synthese, welche für die Darstellung dieser empfindlichen Verbindungen besonders geeignet ist, da die thermische Belastung gering ist, wird zuerst ele=

mentarer Stickstoff abgespalten. Das entstehende Carben stabilisiert sich durch die Wolff-Umlagerung, so daß ein Keten erhalten wird bzw. sein Dimeres. Bei Anwesenheit von Wasser wird von den hier untersuchten Acylketenen relativ langsam Wasser addiert, wie die kinetischen Untersuchungen zeigen. Dieses steht im Gegensatz zu den Untersuchungen von Bothe et al.[56], welche für die Wasseraddition an p-substituierte Phenylketene eine sehr kurze Reaktionszeit messen konnten. Liegt das entstandene Acylketen dimer vor, so geht der Wasseraddition die Spaltung des dimeren Acylketens in die monomere Form voraus. Das dabei entstehende monomere Acylketen addiert in bekannter Weise das ihm angebotene Wasser.

ß-Ketocarbonsäuren, insbesondere Acetessigsäure, wurden auf verschiedenen Wegen erhalten[57,58,59,60] und auf ihre Stabilität geprüft[57]. Sie können in der Enolform vorliegen, da sich ein durch eine Wasserstoffbrücke stabilisierter 6-Ring ausbilden kann, welcher oftmals gegenüber der Ketoform begünstigt ist. Auch hierzu liegen bereits Erkenntnisse anderer Autoren vor[59,60]. Die photochemische Synthese liefert die ß-Ketocarbonsäuren in guter Ausbeute, da sie besonders schonend ist und läßt die Isolierung der empfindlichen Verbindungen zu.

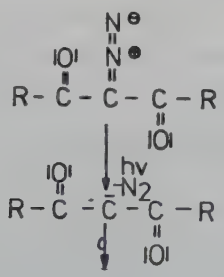
Meine ersten Photolysen in destilliertem Dioxan, welchem ungefähr 9% demineralisiertes Wasser zugesetzt sind, zeigten noch nicht den gewünschten Erfolg. Dioxan hat mit 101°C einen zu hohen Siedepunkt. Außerdem bilden sich mehr als ein Dutzend gasförmige, flüssige und feste Pro-

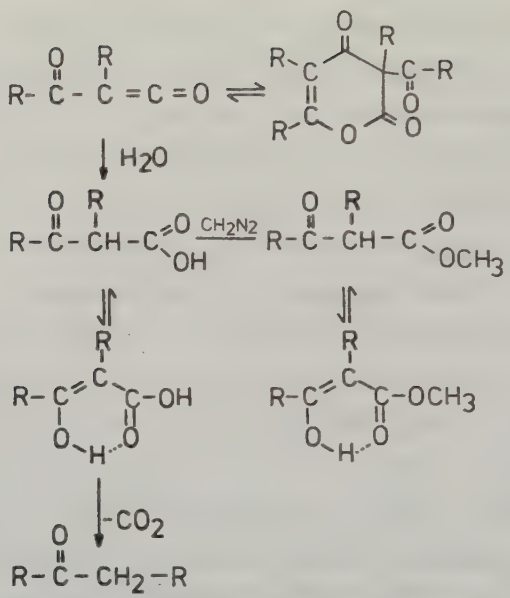
dukte aus dem Dioxan selbst. Zur Kontrolle belichtete ich Dioxan/Wasser im Verhältnis 10:1 unter denselben Bedingungen fünf Stunden lang und erhielt die bereits in der Literatur beschriebenen Produkte, welche massenspektrometrisch unter Verwendung der Literaturdaten[61] identifiziert werden konnten.

Tieftemperaturphotolysen waren nicht notwendig, da sich Photolysen bei Raumtemperatur in wassergesättigtem Diethylether hervorragend bewähren. Diethylether kann bei Photolysen gelegentlich reduzierend wirken und er kann in einer CH-Insertion an das Carben addiert werden (vgl. Kap. D.2.). Diethylether hat den großen Vorteil, daß er bei tiefen Temperaturen (-17 bis -22°C) am Rotationsverdampfer abgezogen werden kann. Bei 15°C löst Diethylether 1,2% Wasser. Diese Menge reicht aus, um das aus der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindung entstehende Acylketen vollständig umzusetzen.

Nach der Photolyse zieht man das Lösungsmittel ab und erhält die ß-Ketocarbonsäure in guter Ausbeute.

Die ß-Ketocarbonsäure kann auch nach der Photolyse in wassergesättigtem Diethylether mit etherischer Diazomethanlösung zu dem ß-Ketocarbonsäuremethylester umgesetzt werden. Produktverteilung und Ausbeute entsprechen den Photolysen in Diethylether/Methanol = 10:1.





Größtes Interesse fanden die ß-Ketocarbonsäuren bisher bei den Biochemikern, da Mikroorganismen, Tiere und Menschen ß-Ketocarbonsäuren enthalten und diese Zwischen= produkte der anabolischen und katabolischen Reaktionen synthetisieren und weiter umsetzen müssen, um zu lebens= wichtigen Substanzen zu gelangen.

Die Fettsäuresynthese verläuft an einem Multienzymkom= plex. Dieser aus sieben Untereinheiten bestehende Kom= plex aktiviert Acetyl-CoA zu Malonyl-CoA. Bei der Ver= längerung um jeweils zwei C-Atome bei gleichzeitiger Decarboxylierung entsteht jeweils eine ß-Ketocarbon= säure, welche zur Hydroxy-Verbindung reduziert und an= schließend dehydratisiert wird. Die dabei entstehende

ungesättigte Fettsäure wird hydriert und wieder in der gleichen Weise auf eine C2-Einheit übertragen. Dieser Weg der Fettsäuresynthese wurde 1905 von Knoop entdeckt. 1951 gelang Lynen und Mitarbeitern die Isolierung der Enzyme der ß-Oxidation. Daher wird die schematische Darstellung der Synthese "Lynen-Spirale" genannt[62,63,64,65]. Entsprechend in entgegengesetzter Richtung verläuft die ß-Oxidation der Fettsäuren, bei denen jeweils 2 C-Atome als Acetyl-CoA abgespalten werden. Auch der Weg des Fettsäureabbaues wurde von Lynen und Mitarbeitern erforscht[66].

Aus Acetyl-CoA und Acetoacetyl-CoA baut der Körper L-Mevalonsäure auf. Aus dieser wird als Isopren-Einheit Squalen, welches zuerst aus Haifischleber isoliert wurde, gebildet, welches die direkte Vorstufe des Cholesterins darstellt[67].

Beim Krankheitsbild des Diabetes mellitus wird durch Insulinmangel Acetyl-CoA in das Blut abgegeben. Da der Tricarbonsäurecyclus überlastet wird, reichert sich im Blut Acetoacetyl-CoA und letztendlich freie Acetessigsäure an.

Daher muß der Erforschung des Verhaltens der ß-Ketocarbonsäuren große Bedeutung beigemessen werden. Da oftmals Untersuchungen nur in vitro möglich sind, ist es unentbehrlich, ß-Ketocarbonsäuren isolieren zu können, wie es nach der photochemischen Synthese möglich ist.

F.2. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether

2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98 wird als Hauptprodukt bei der Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether erwartet. Daneben können das Additionsprodukt aus Diethylether und dem Carben 71 und das Hydrazon 70 entstehen.

2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98 wird im Fettgewebe[68] aus Acetat und Propionat gebildet. Auch der Abbau des Isoleucins führt zu 2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98.

1976 belichteten Korobitsyna et al.[69] 3-Diazo-2,4-pentandion 42 und erhielten 2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98, welche sie mit Diazomethan veresterten und den entstandenen Methylester isolierten. Sie isolierten die Säure 98 nicht und versuchten auch nicht, die Photolyse in Diethylether/Methanol = 10:1 durchzuführen, wie es mit dem gleichen Erfolg durchgeführt wurde. 2-Methyl-3-oxo-buttersäure kann durch UV-induzierte Tautomerisation in die Enolform übergehen[70].

Die farblose Säure 98 schmilzt bei + 2°C, während die unverzweigte Buttersäure ohne Ketogruppe bei + 8°C schmilzt.

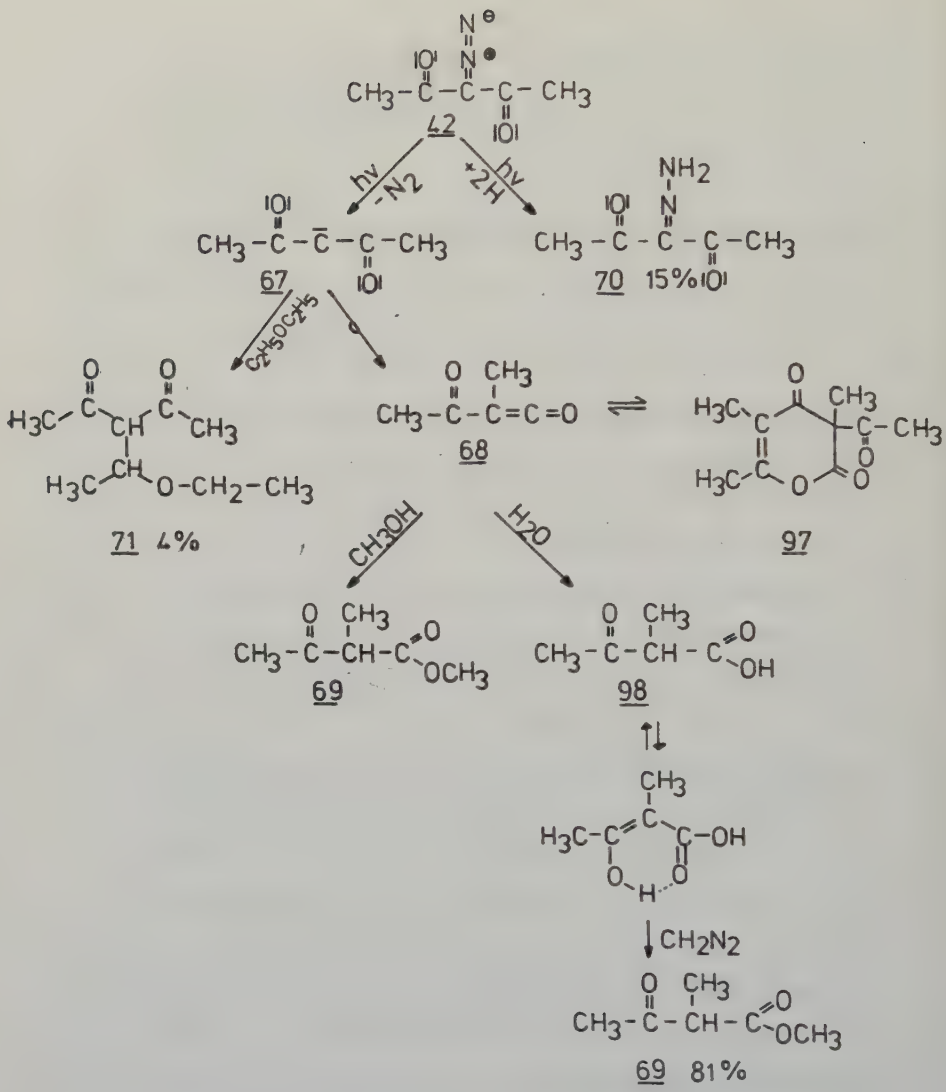
Bei der Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Tetrachlorkohlenstoff, Diethylether-d_{10} und Wasser im Quarz-NMR-Röhrchen können anschließend durch ein Gaschromatogramm auf einer Kapillarsäule mit Chromosorb 20M mit einem über eine Druckschleuse angeschlossenen Massen-

spektrometer das Additionsprodukt 71, das Hydrazon 70, restliches Diazodiketon 42, 2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98, Acetylaceton, Ethylmethylketon und Aceton als Photolyseprodukte nachgewiesen werden. Wird nach der Photolyse in wassergesättigtem Diethylether der Photolyseansatz in einem Becherglas gerührt und mit einer Glaselektrode der pH-Wert gemessen, so sinkt der anfängliche pH-Wert von 4,3 in 2 1/2 Stunden auf 3,8.

2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98 hat bei Raumtemperatur in Lösung eine Halbwertszeit von rund 4 1/2 Stunden. Im Gefrierschrank bei -20°C in Deuterochloroform sind nach einer Woche Lagerung noch 86% der Säure 98 erhalten und nach sechswöchiger Lagerung ist mit einem 80 MHz-^{1}H-NMR-Gerät neben Methylethylketon die Säure 98 noch deutlich nachweisbar, da noch immer 74% unzersetzt vorhanden sind.

2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98 hat in Pyridin-d_5 gelöst bei Raumtemperatur eine Halbwertszeit von 1 1/2 Stunden, wie durch ^{1}H-NMR-Messungen festgestellt wird. Versuche, die Säure 98 in einer Michael-Addition[71] umzusetzen, schlagen fehl. Keine Veränderung mit Ausnahme der Decarboxylierung wird mit Anilin[71], Piperidin und Triethylamin erreicht. Amine katalysieren allerdings die Decarboxylierung[72]. Cyclodextrine in wäßriger Lösung wirken ebenfalls katalytisch. Die Reaktion von 2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98 ist hierbei erster Ordnung[73].

Frisch hergestellte 2-Methyl-3-oxo-buttersäure läßt sich durch Einwirkung von Diazomethan mit 81%iger Ausbeute in den Methylester überführen.



Daneben entstehen das Hydrazon 70 mit 15% Ausbeute und das Additionsprodukt 71 mit einer Ausbeute von 4%. Die Belichtung in Diethylether/Methanol = 10:1 und die De=

lichtung in wassergesättigtem Diethylether mit anschließender Veresterung mit etherischer Diazomethanlösung sind somit gleichwertig.

F.3. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in wassergesättigtem Diethylether

2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 sollte in Gegenwart von Wasser zur 2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäure 86 reagieren. Work et al.[74] nehmen an, daß sie bei einer Kondensationsreaktion diese Säure 86 erhalten haben, da sie Desoxybenzoin 88 isolieren konnten. Desoxybenzoin 88 kann auch ich nachweisen, wenn ich das Diazodiketon 47 in Dioxan-d_8/Wasser = 10:1 belichte.
Besser bewährt hat sich die Photolyse des Diazodiketons 47 in wassergesättigtem Diethylether. Das gelbliche, feste Produkt, die Benzoylphenylessigsäure 86, schmilzt bei 59°C unter Decarboxylierung. Auch beim Stehen in Chloroform-Lösung zersetzt sich 86 langsam. Nach 72-stündigem Stehen bei Raumtemperatur in Deuterochloroform ist die Benzoylphenylessigsäure 86 im ^{1}H-NMR-Spektrum nicht mehr zu erkennen, sie hat sich durch Decarboxylierung vollständig zu Desoxybenzoin 88 zersetzt. Bei 25°C erreicht die Säuremenge nach 2 Stunden den Höchstwert, da sich monomeres Keten 73 aus dem dimeren Keten 89 zuerst bilden muß, um dann mit Wasser zu der β-Ketocarbonsäure 86 zu reagieren, welche bei dieser Temperatur eine Halbwertszeit von 13 Stunden und 52 Mi-

nuten hat. Bei 30°C wird der Höchstwert nach 3 Stunden erreicht und die Halbwertszeit beträgt 8 Stunden und 4 Minuten. Bei 35°C wird der Höchstwert schon nach 1 Stunde **erreicht,** die Halbwertszeit beträgt 5 Stunden und 10 Minuten, bei 40°C lauten die Werte 20 Minuten und 2 Stunden 20 Minuten, bei 45°C 15 Minuten und 1 Stunde und 33 Minuten und bei 50°C 10 Minuten und 1 Stunde 9 Minuten.

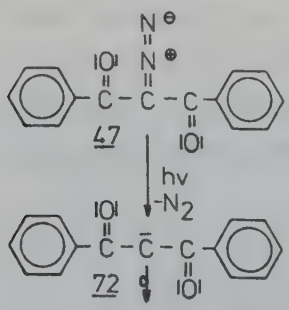
Die Reaktionskinetik ist erster **Ordnung für die Decarboxylierung.**

Tabelle:

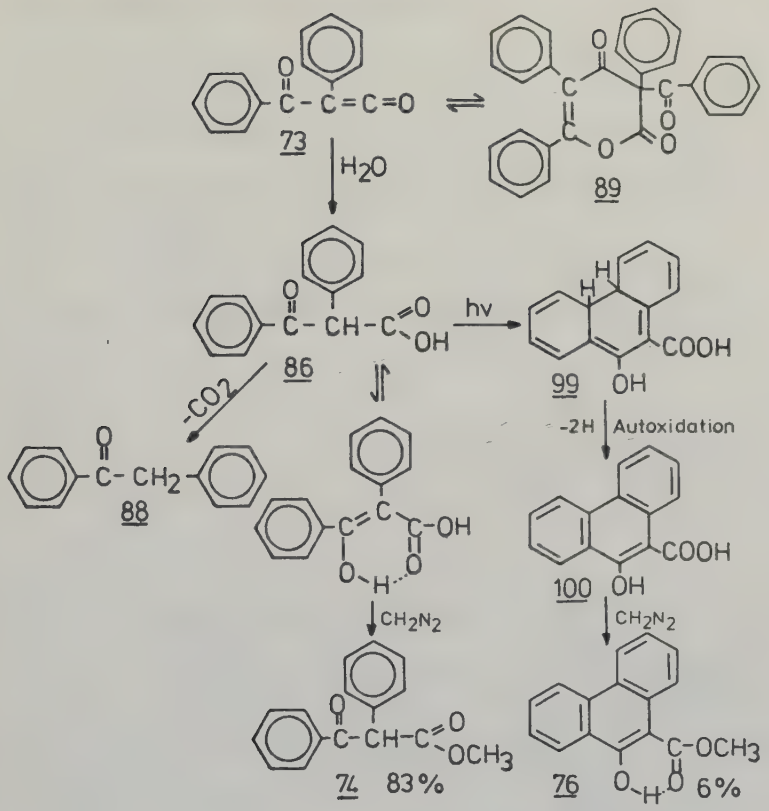
Halbwertszeiten von Benzoylphenylessigsäure 83 in Deuterochloroform

50°C	69 Minuten
45°C	93 Minuten
40°C	140 Minuten
35°C	310 Minuten
30°C	484 Minuten
25°C	832 Minuten

Die so synthetisierte Säure 86 kann mit etherischer Diazomethanlösung verestert werden. Benzoylphenylessigsäuremethylester 74 wird mit einer Ausbeute von 83% erhalten. 6% 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäuremethylester 76 lassen auf eine geringe Verunreinigung der β-Ketocarbonsäure mit der 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäure schließen.



47 72

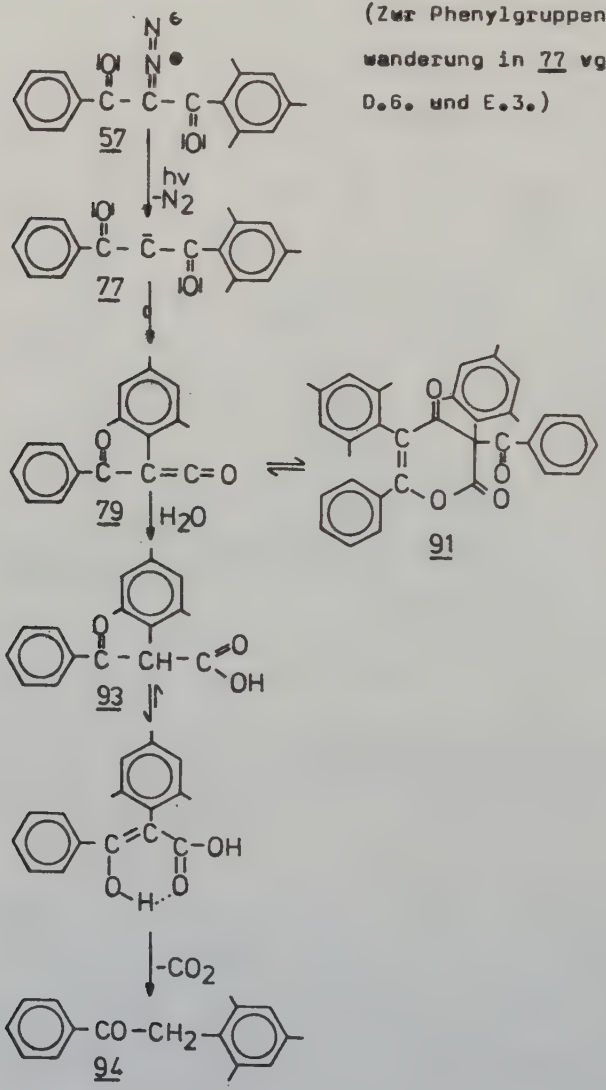


F.4. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in wassergesättigtem Diethylether

Die Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Wasser führt über das Carben 77 zu dem Acylketen 79, welches anwesendes Wasser addiert zu 2-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-3-

phenyl-3-oxo-propionsäure 93. 93 war bisher noch nicht Gegenstand einer Veröffentlichung.

Die farblose, feste Substanz hat in Deuterochloroform gelöst eine Halbwertszeit von ungefähr 28 Stunden. Die Decarboxylierung führt zum Benzoylmesitylmethan 94.



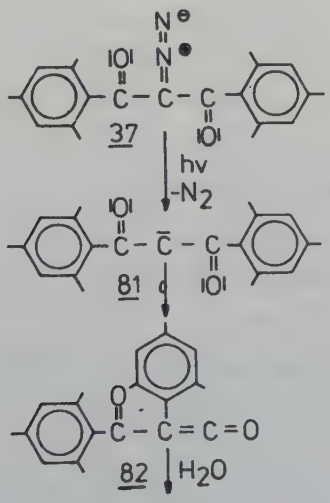
(Zur Phenylgruppen= wanderung in 77 vgl. D.6. und E.3.)

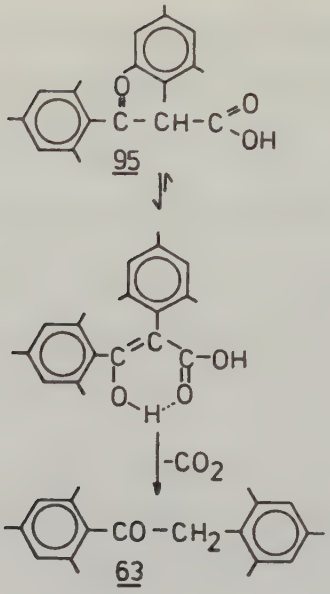
F.5. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in wassergesättigtem Diethylether

Bei der Photolyse des Diazodiketons 37 in wassergesättigtem Diethylether entsteht zuerst das Carben 81, welches eine Wolff-Umlagerung zum Acylketen 82 eingeht und danach Wasser addiert zu 2,3-Di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäure 95. Diese Säure 95 wurde noch nicht in der Literatur beschrieben.

Nach dem Isolieren wird die farblose, feste Säure 95 in Deuterochloroform gelöst. Die Halbwertszeit bei Raumtemperatur beträgt ungefähr 33 Stunden. Die Decarboxylierung führt zu Mesitylmesitoylmethan 63.

Die ß-Ketosäure 98 hat eine Halbwertszeit bei Raumtemperatur von nur 4 1/2 Stunden. Bei der ß-Ketosäure 86 steigt die Halbwertszeit bereits auf 14 Stunden an, steigt bei 93 auf ungefähr 28 Stunden und erreicht bei der ß-Ketosäure 95 33 Stunden.





F.6. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether

2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98 wird durch das ^{1}H-NMR- und das ^{13}C-NMR-Spektrum charakterisiert.

In Diethylether-d_{10} findet man das Proton am C-Atom 2 bei δ = 3,33 ppm (^{3}J = 7,1 Hz) als Quartett. Die drei Protonen der Methylverzweigung geben ein Dublett bei δ = 1,23 ppm und die Methylgruppe ein Singulett bei δ = 2,16 ppm. Säureproton und Wasser absorbieren bei δ = 4,47 ppm.

In Pyridin-d_5 findet man das Quartett des Protons bei δ = 3,54 ppm, das Dublett für die Methylverzweigung bei

δ = 1,28 ppm und das Singulett der Methylgruppe bei δ = 2,23 ppm.

In Deuterochloroform liegt das Quartett bei δ = 3,58 ppm, das Dublett bei δ = 1,36 ppm und das Singulett bei δ = 2,29 ppm.

Im ^{13}C-NMR-Spektrum liegt das Signal der Carboxylgruppe bei δ = 173,5 ppm, das Signal des tertiären C-Atoms bei δ = 52,7 ppm, das Signal der Methylverzweigung bei δ = 12,2 ppm, die Ketogruppe bei δ = 204,9 ppm und das Signal des C-Atoms 4 bei δ = 28,5 ppm.

Methylethylketon wird durch sein ^{1}H-NMR-Spektrum identifiziert.

Das Singulett der Methylgruppe liegt bei δ = 2,02 ppm und die Ethylgruppe gibt ein Triplett bei δ = 0,99 ppm (^{3}J = 8,0 Hz) und ein Quartett bei δ = 2,37 ppm.

F.7. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in wassergesättigtem Diethylether

Benzoylphenylessigsäure 86 wird durch ihr ^{1}H-NMR- und ^{13}C-NMR-Spektrum charakterisiert.

Das tertiäre Proton absorbiert als Singulett bei δ = 5,7 ppm und die 10 aromatischen Protonen bei 7,0 - 8,2 ppm.

Das tertiäre C-Atom absorbiert bei δ = 59,8 ppm und die aromatischen Kohlenstoffe bei δ = 126,2 - 136,6 ppm.

Die Carboxygruppe zeigt ein Signal bei δ = 173,2 ppm und

die Ketofunktion eines bei δ = 193,7 ppm.

F.8. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in wassergesättigtem Diethylether

Benzoylmesitylessigsäure 93 wird durch das ^{13}C-NMR-Spektrum charakterisiert.
Die ortho-Methylgruppen zeigen ein Signal bei δ = 20,5 ppm, die para-Methylgruppe eines bei δ = 21,3 ppm. C-Atom 2 absorbiert bei δ = 104,2 ppm und die aromatischen C-Atome zwischen 137,6 und 127,4. Das enolische C-Atom gibt ein Signal bei δ = 171,4 ppm und die Carboxylgruppe eines bei δ = 177,1 ppm.
Benzoylmesitylmethan zeigt im ^{1}H-NMR-Spektrum ein charakteristisches Singulett der Methylengruppe bei δ = 4,3 ppm.

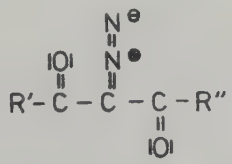
F.9. Spektroskopische Charakterisierung der Produkte der Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in wassergesättigtem Diethylether

Mesitylmesitoylessigsäure 95 ist ebenfalls praktisch vollständig enolisiert und wird durch das ^{13}C-NMR-Spektrum charakterisiert.
Die ortho-Methylgruppen geben Signale bei δ = 19,3 ppm und bei δ = 20,4 ppm, die para-Methylgruppen bei δ =

19,8 ppm und bei δ = 20,9 ppm. C-Atom 2 absorbiert bei δ = 105,3 ppm und die aromatischen C-Atome zwischen 126,1 und 138,7. Die C-Atome C-1 und C-3 konnten aus Intensitätsgründen nicht eindeutig festgestellt werden.

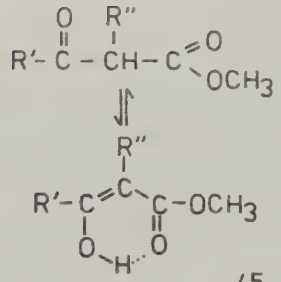
C. Zusammenfassung

Die Arbeit beschäftigt sich im ersten Teil mit der Darstellung der 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen 42, 47, 57, 37. Diese werden ausführlich spektroskopisch charakterisiert. Es zeigt sich, daß die Diazoverbindungen mit zunehmender sterischer Hinderung gegenüber der N_2-Elimierung immer instabiler werden.



42 R' = R'' = $-CH_3$
47 R' = R'' = $-C_6H_5$
57 R' = $-C_6H_5$, R'' = $-C_6H_4-CH_3$
37 R' = R'' = $-C_6H_4-CH_3$

Die Photolysen in Gegenwart von Methanol führen unter Wolff-Umlagerung und Addition des Methanols an die intermediären Ketene zu den entsprechenden Methylestern.



45 - 81 %

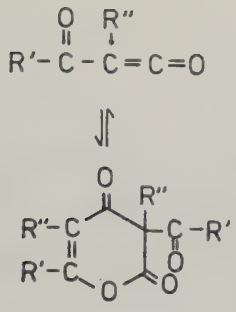
69 R' = R'' = $-CH_3$

74 R' = R'' = $-C_6H_5$

80 R' = $-C_6H_5$, R'' = $-C_6H_5$

83 R' = R'' = $-C_6H_3(CH_3)_3$

Im dritten Teil der Arbeit werden Photolysen in absolutem Diethylether beschrieben. Diese Methode führt zu der interessanten Möglichkeit, Acylketene als monomere, dimere und oligomere Moleküle zu isolieren und spektroskopisch zu charakterisieren. Das chemische Verhalten der Dimeren gegenüber Nukleophilen entspricht dem Verhalten der Monomeren. Zur Erklärung muß man eine Rückreaktion Dimer → Monomer annehmen. Mit zunehmender sterischer Hinderung nimmt der Dimerenanteil stark ab. Monomere Acylketene wurden bisher noch nicht isoliert. **Bei der Verbindung 82 mit zwei Mesitylresten kann keine Dimerisierung beobachtet werden.**



68,73,79,82

97,89,91

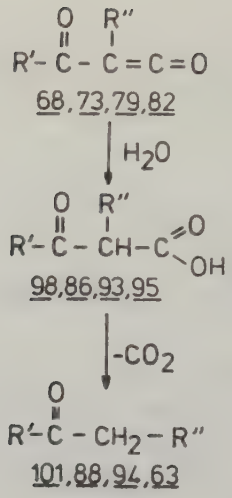
68,97 R' = R'' = $-CH_3$

73,89 R' = R'' = -⬡

79,91 R' = -⬡, R'' = -⬡

82 R' = R'' = -⬡

Photolysen in wassergesättigtem Diethylether, wie sie im 4. Teil der Arbeit beschrieben werden, führen zu den ß-Ketocarbonsäuren, welche leicht decarboxylieren und Ketone als Endprodukte ergeben. Die Halbwertszeiten in $CDCl_3$-Lösung werden bei verschiedenen Temperaturen bestimmt. Sie liegen im Bereich von 4 bis 33 Stunden. Mit zunehmender sterischer Hinderung wachsen die Halbwertszeiten der ß-Ketosäuren stark an.



68,98,101 R' = R'' = $-CH_3$
73,86,88 R' = R'' = -⬡
79,93,94 R' = -⬡ , R'' = -⬡
82,95,63 R' = R'' = -⬡

Die ß-Ketocarbonsäuren können mit Diazomethan zu den entsprechenden ß-Ketomethylestern reagieren.
Ein interessantes Verhalten wurde bezüglich der Enolisierungstendenz der Ester und der Carbonsäuren beobachtet. Während die Ester 69 und 74 genauso wie die ß-Ketocarbonsäuren 98 und 86 praktisch vollständig in der Ketoform vorliegen, sind die Ester 80 und 83 und die Säuren 93 und 95 weitgehend enolisiert. **Bei 83 ist die sterische Hinderung der beiden Mesitylgruppen so groß, daß die Enolform schon zum Teil E-Konfiguration besitzt, also die günstige Sechsring-Wasserstoffbrücke verloren geht.**

H. Experimenteller Teil

H.1. Allgemeines

Die IR-Spektren werden als KBr-Preßling, in reiner Phase oder in Lösung mit den Perkin-Elmer-Spektrometern 221 und 281 B gemessen. Als Lösungsmittel wird $CDCl_3$ oder $CHCl_3$ verwendet. Diese Uvasole werden vor der Messung über eine kleine Säule mit neutralem Aluminiumoxid ge= geben. Das Lösungsmittel kann danach als alkohol- und wasserfrei angesehen werden.

Die CW-^{1}H-NMR-Spektren werden am Gerät EM-360 der Firma Varian, die PFT-^{1}H-NMR-Spektren an den Geräten WP 80, WH 90, HFX 90 und WM 400 der Firma Bruker gegen TMS als internem Standard aufgenommen.

Die PFT-^{13}C-NMR-Spektren werden mit den Geräten WP 80 (20,115 MHz) und WH 90 (22,63 MHz) der Firma Bruker gemessen. Das Deuteriumsignal des Lösungsmittels dient als Locksignal. Als interner Standard wird $CDCl_3$ mit 76,999 ppm verwendet.

Die UV-Spektren werden in Methanol (Uvasol Merck) mit einem Beckman-Acta VII-Gerät gemessen.

Zur Aufnahme der Massenspektren dient das Gerät MAT 711 A der Firma Varian (direkter Einlaß, 70 eV Ionisierungs= energie).

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Chemischen Instituts der Universität Tübingen durch= geführt.

Alle angegebenen Schmelz- und Siedepunkte sind un= korrigiert.

Die Photolysen wurden mit einer 450 W-Hanovia-Quecksilberdampfmitteldrucklampe durchgeführt. Zur Photolyseapparatur gehörte ein Quarzkühler und ein Magnetrührer. Diente Diethylether als Lösungsmittel, so wurde die Apparatur durch einen Rückflußkühler ergänzt.

H.2. Synthese von 3-Diazo-2,4-pentandion 42[18]

10,0g (0,1 M) Acetylaceton in 60 ccm Diethylether werden mit 11g (0,11 M) Triethylamin im 20°C-Bad gerührt. In 20 Minuten werden 20 g (0,1 M) p-Tosylazid zugetropft. Die Reaktionstemperatur bleibt dabei zwischen 25 und 30°C. Nach vierstündigem Rühren bei 20°C beläßt man noch 30 Minuten bei -20°C und saugt dann abgeschiedenes p-Tosylamid ab. Das Filtrat wird mit Diethylether auf 100 ccm aufgefüllt und über Na_2SO_4 sicc. getrocknet. Nach Filtrieren und Nachwaschen mit Diethylether werden 26,2g (0,1 M) Triphenylphosphin zugesetzt und mit einem Glasstab die Kristallbildung initiiert. Man läßt den Ansatz 20 Stunden bei Raumtemperatur, dann 1 Stunde bei 0°C stehen und saugt das Phosphazin 44 ab. Das Phosphazin 44 wird mit absolutem Diethylether ausgekocht und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Ausbeute: 33,6g (93%)

Spaltung des Phophazins 44[18]:

1,17g (3,0 mM) Phosphazin 44 werden in 7 ccm absolutem Benzol mit 0,85g (6,0 mM) Methyljodid 2 Minuten unter Rückfluß gekocht. Der Kolben wird unter fließendem Wasser

gekühlt und bleibt dann 45 Minuten bei Raumtemperatur stehen. Es wird filtriert und das Benzol am Rotations-verdampfer bei 12 Torr und 35°C abgezogen. Nach Zugabe von 5 ccm absolutem Diethylether bleibt der Ansatz 1 Stunde bei -20°C stehen. Es wird Na_2SO_4 sicc. zugesetzt, filtriert und der Diethylether im Vakuum abgezogen.

350 mg (92%) gelborangefarbenes Diacetyldiazomethan 42 bleiben zurück und können einige Tage im Kühlschrank aufbewahrt werden.

Gesamtausbeute für Synthese und Spaltung des Phosphazins: 68 %.

Spektrum: s.S. 25

H.3. Synthese von 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 [18]

11,2g (50 mM) Dibenzoylmethan 45 werden mit 50 ml Diethylether und 5,5g (55 mM) Triethylamin im 20°C-Bad gerührt. 11,0g (56 mM) p-Tosylazid werden zugetropft, dann wird 1 Stunde im 20°C-Bad weitergerührt. Das Reaktionsgemisch wird mit 300 ml Diethylether geschüttelt. Ungelöstes Produkt wird abfiltriert und zur Entfernung des p-Tosylamids wird die etherische Phase mit 3,0g (54 mM) Kaliumhydroxid in 100 ml Wasser ausgeschüttelt, über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Diethylether nachgewaschen. Der größte Teil des Lösungsmittels wird bei 30°C und einem Druck von 12 Torr am Rotationsverdampfer abgezogen. Nach dem Kühlen auf 20°C wird das

Diazodiketon 47 abgesaugt.

Smp. 101 - 103°C

Ausbeute: 10,5g (84%)

Spektren: s.S. 25

H.4. Synthese von 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 [27,28]

6,2g (0,155 M) Natriumhydroxid in 54 ml Wasser, 27g (34 ml) Ethanol und 20g (0,123 M) Acetomesitylen 49 werden vorgelegt. Unter Rühren werden 14,6g (0,138 M) Benzaldehyd zugetropft. Danach wird 6 Stunden mit einem KPG-Rührer gerührt. Nach Zugabe von 54 ml Wasser wird zweimal mit je 150 ml Diethylether ausgeschüttelt. Die vereinigten etherischen Phasen werden mit 100 ml Wasser gewaschen, mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet und mit Diethylether nachgewaschen. Der Diethylether wird am Rotationsverdampfer abgezogen und der Rückstand mit 65 ml Ethanol versetzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird die Substanz in 50 ml 25%igem Ethanol suspendiert und die Suspension gekühlt. Das Lösungsmittel wird dekantiert und der zurückbleibende viskose Brei dreimal mit Benzol versetzt, welches jeweils am Rotationsverdampfer abgezogen wird. Erneutes Suspendieren in 50 ml 25%igem Ethanol, Kühlen im Kühlschrank und Dekantieren ergibt das Enon 50, welches getrocknet wird, indem zweimal Benzol zugegeben und am Rotationsverdampfer bei einer Badtemperatur von 30°C wieder abgezogen wird.

Ausbeute: 31,7g (92%)

Spektren: s.S. 26

31,7g (0,127 M) des Enons 50 in 125 ml CCl_4 werden in einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler, KPG-Rührer und Tropftrichter gerührt. 20,1g (0,126 M) Brom in 65 ml CCl_4 werden sehr langsam zugetropft, so daß kein Bromüberschuß auftritt. Nach dem Anspringen der Reaktion wird im Eis/Wasser-Bad gekühlt und weiter zugetropft. Danach wird eine kurze Zeit gerührt und dann der Tetrachlorkohlenstoff am Rotationsverdampfer abgezogen. Das Dibromid 51 wird aus Ethanol umkristallisiert. Zum Auskristallisieren wird in den Kühlschrank gestellt, danach abfiltriert und mit wenig gekühltem Ethanol gewaschen.

Smp. 124°C

Ausbeute: 47,3g (92%)

Spektren: s.S. 27

33,7g (82 mM) Dibromid 51 in 23,7 ml absolutem Methanol werden in einem Dreihalskolben mit Tropftrichter, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr vorgelegt. Es wird im Wasserbad auf Raumtemperatur temperiert. 3,68g (160 mM) Natrium in 35,9 ml absolutem Methanol werden zugetropft. Unter Rühren wird 3 1/2 Stunden unter Rückfluß gekocht. Dann werden Wasser und konzentrierte Salzsäure zugegeben, um ausgefallenes Natriumbromid zu lösen. 3 1/2-stündiges Kochen unter Rückfluß führt jetzt zur Spaltung des Enolethers 54. Es wird im Eis/Wasser-Bad unter Rühren gekühlt und der Ansatz zum vollständigen Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Es fallen

gelbe Klumpen aus, welche abfiltriert und mit Wasser und 50%igem Ethanol gewaschen werden. Das Diketon 55 wird aus Methanol umkristallisiert. Ein sich im Kühlschrank abscheidendes braunes Öl wird im Scheidetrichter abgetrennt und der Kolben wieder in den Kühlschrank gestellt. Das ausgefallene Diketon 55 wird abfiltriert, mit gekühltem Methanol gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet.

Smp. 77°C

Ausbeute: 14,1g (65%)

Spektren: s.S. 27 & 28

Diazogruppenübertragung:

1,33g (5 mM) Benzoylmesitoylmethan 55 werden in 25 ml CH_2Cl_2 mit 1 ml Triethylamin im Eis/Wasser-Bad gerührt. 1g (5,1 mM) p-Tosylazid wird zugetropft. 2 Stunden wird im Eis/Wasser-Bad gerührt, dann 1/4 Stunde bei Raumtemperatur. Nach Zugabe von 30 ml Methylenchlorid wird 2x mit je 25 ml wäßriger Kalilauge (3g/100 ml) ausgeschüttelt und dann 1x mit 25 ml Wasser gewaschen. Die Methylenchloridphase wird über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Methylenchlorid nachgewaschen. Das Methylenchlorid wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Zum Umkristallisieren werden 2 ml Ethanol und 1,5 ml Petrolether 30/50 zugegeben und nach dem Ankratzen mit einer Pasteurpipette in den Gefrierschrank gestellt. Nach dem Abfiltrieren wird das Diazodiketon 57 mit gekühltem Petrolether 30/50 gewaschen.

Ausbeute: 410 mg (28%)

Spektren: s.S. 28 & 29

Ausbeute vor dem Umkristallisieren: 510 mg (35%)
Alternativ kann die Diazogruppenübertragung so durchgeführt werden, daß 810 mg (3,1 mM) Diketon 55 in 25 ml CH_2Cl_2 p.a. mit einem g (9,9 mM) Triethylamin bei -10°C gerührt werden. 800 mg (4,1 mM) p-Tosylazid werden zugetropft. Die Temperatur steigt auf -5°C. 1/2 Stunde wird bei -10°C gerührt, dann noch 1 Stunde im Eis/Wasser-Bad und 2 Stunden bei Raumtemperatur. Es wird mehrere Male mit Kalilauge ausgeschüttelt und die Methylenchloridphase mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert, mit CH_2Cl_2 nachgewaschen und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Zum Umkristallisieren wird etwas Ethanol zugegeben, auf -30°C gekühlt und mit einem Glasstab angekratzt. Nach 1 Stunde bei -20°C erhält man farblose Kristalle, welche langsam gelb werden.
Smp. 81°C (unter N_2-Abspaltung)
Ausbeute: 480 mg (54%)

H.5. Synthese von 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 37[30,31,32]

10,4g (0,1 M) Malonsäure 53 werden vorgelegt und 0,28g (0,002 M) $ZnCl_2$ hinzugefügt. Unter langsamen Rühren werden 28,8g (1,25 M) Dichlormethylmethylether zugetropft. Die Apparatur besteht aus einem Magnetrührer, einem Dreihalskolben mit Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr und einem Tropftrichter mit Druckausgleich. Die HCl-Entwicklung setzt sofort ein, und

es entsteht eine klare Lösung. Nach einstündigem Rühren werden der bei 30 - 32°C siedende Ameisensäuremethyl=ester und der bei 84 - 86,5°C siedende Dichlormethyl=methylether unter Normaldruck über eine Vigreuxkolonne abdestilliert. Das Malonsäuredichlorid, welches bei 15 Torr und 44 - 46°C siedet, wird im Vakuum mit einer Ölpumpe destilliert. Zum Erhitzen wird beim Destillieren ein Wasserbad benutzt, um lokale Überhitzungen zu ver=meiden.

Ausbeute: 12,78g (91%)

12g (85 mM) Malonsäuredichlorid 58 und 80g (92,8 ml/667 mM) frisch destilliertes Mesitylen 59 werden in einem Zwei=halskolben mit Magnetrührer und Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr im Eis/Wasser-Bad gerührt. 48g (360 mM) $AlCl_3$ werden nach und nach zugegeben. Der Ansatz bleibt danach über Nacht bei Raumtemperatur stehen.

Da der Ansatz plastisch verformbar erstarrt ist, wird Diethylether hinzugefügt. Dann wird auf 1/2 l zerstoßenes Eis mit etwas konzentrierter Salzsäure, die das Ausfallen von Aluminiumhydroxid verhindern soll, gegossen, um den Aluminiumkomplex zu hydrolysieren. Die ätherische Phase wird nach dem Auftauen abgetrennt und die wäßrige Phase noch zweimal ausgeethert. Die eingeengten, vereinigten etherischen Phasen werden über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Diethylether nachgewaschen. Der Diethyl=ether wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Zum Ansatz werden Wasser und 25g (235 mM) Kupferacetat gegeben, dann

wird eine Wasserdampfdestillation durchgeführt, um Wasser, Monoketon und Mesitylen abzutrennen. Das Diketon 60 bleibt als Kupfersalz 61 zurück. Der Destillationsrückstand wird erst mit heißem Wasser, dann mit Ethanol gewaschen. Das Kupfersalz wird mit halbkonzentrierter Salzsäure bei Raum=temperatur hydrolysiert. Die salzsaure Lösung wird zwei=mal ausgeethert. Sie wird mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Diethylether nachgewaschen. Der Diethyl=ether wird am Rotationsverdampfer abgezogen. Der Feststoff wird mit Ethanol ausgekocht und die Suspension in den Kühlschrank gestellt. Der Alkohol wird vom Dimesitoyl=methan 60 dekantiert und das Dimesitoylmethan auf eine Kieselgelsäule mit einer Länge von 55 cm und einem Durch=messer von 3,5 cm gegeben. Es wird mit Benzol eluiert und das Benzol am Rotationsverdampfer abgezogen. Laufen grün=gefärbte Anteile hinterher, so werden diese nicht mit aufgefangen. Das rötlich-braune Diketon 60 wird in wenig siedendem Benzol gelöst und zum Auskristallisieren in den Kühlschrank gestellt. Nach dem Abfiltrieren der rötlichen Nadeln wird mit wenig gekühltem Benzol gewaschen. Dimesitoylmethan 60 kann auch aus Ethanol umkristallisiert werden. Aus Diethylether bildet es lange, schwach rötlich gefärbte Rhomben.

Smp. 98°C (Ethanol)
96°C (Benzol)

Ausbeute: 17,9g (68%)

Spektren: s.S. 29 & 30

1,3g (3,9 mM) 1,3-Di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 60 werden in 30 ml Methylenchlorid gelöst und

mit 1 ml (9,9 mM) Triethylamin im Eis/Wasser-Bad gerührt. Zu der Lösung des Diketons 60 wird 1g (5,1 mM) p-Tosylazid zugetropft. Zuerst wird 4 Stunden im Eis/Wasser-Bad, danach 1/2 Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Nachdem 35 ml Methylenchlorid zugegeben worden sind, wird 5x mit je 35 ml wäßriger Kalilauge (3g/100 ml) ausgeschüttelt, um während der Reaktion gebildetes p-Tosylamid zu entfernen. Die Methylenchloridphase wird 2x mit je 35 ml Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Methylenchlorid nachgewaschen. Das Methylenchlorid wird am Rotationsverdampfer abgezogen. 2x wird Methylenchlorid zugegeben und wieder am Rotationsverdampfer abgezogen, um verbliebenes Triethylamin zu entfernen.

Dimesitoyldiazomethan 37 kann aus Toluol mit etwas Petrolether 30/50 umkristallisiert werden. Aus Diethylether/Petrolether 30/50 = 1:1 fallen Dimesitoyldiazomethan, p-Tosylamid und p-Tosylazid nacheinander aus. Im Kühlschrank bei +5°C - +8°C entwickelt sich Gas und die Substanz wird flüssig. Im Gefrierschrank bei -20°C ist Dimesitoyldiazomethan 37 kurzfristig lagerfähig.

Smp. 83°C unter N_2-Abspaltung

Ausbeute: 1,25g (89%)

Spektren: s.S. 30 & 31

H.6. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in Gegenwart von Methanol

880 mg (7,0 mM) 3-Diazo-2,4-pentandion 42 werden in 165 ml absolutem Diethylether/Methanol = 10:1 30 Minuten belichtet. Die Photolyseapparatur wird durch einen Vycor-Filter und einen Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr ergänzt. Nach beendeter Gasentwicklung wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer in einer Kältemischung, bestehend aus Eis, Viehsalz und Wasser, bei -20°C abgezogen. Das Produktgemisch (470 mg) ist gelb und flüssig. Es wird auf eine wassergekühlte Kieselgelsäule gegeben.und mit Petrolether 30/50 / Diethylether = 3:2 eluiert.

Fraktion I:

4% 3-(1-Ethoxy)ethyl-2,4-pentandion 71

Spektren: s.S. 36 & 37

Fraktion II:

81% 2-Methyl-3-oxo-buttersäuremethylester 69

Sdp.: 65°C

Spektren: s.S. 36

Fraktion III:

15% 2,3,4-Pentantrion-3-hydrazon 70

Smp.: 104 - 105°C (weiße, längliche Kristalle)

Analyse:

Ber.:	46,88% C	6,25% H	21,88% N
Gef.:	46,99% C	6,49% H	21,72% N

Spektren: s.S. 37 & 38

H.7. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in Gegenwart von Methanol

1,25g (5 mM) 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 werden in 130 ml Methanol belichtet. Die Photolyseapparatur wird durch einen Pyrex-Filter und einen Blasenzähler komplettiert. Nach 9 1/2-stündiger Belichtung wird das Produktgemisch isoliert und in Benzol/Petrolether = 1:1 gelöst auf eine Kieselgelsäule gegeben. Es wird mit Benzol/Petrolether = 1:1 eluiert.

Fraktion I:

15% 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäuremethylester 76

Smp. 90 - 91°C (Methanol)

Analyse:

Ber.:	76,18% C	4,80% H
Gef.:	76,06% C	5,02% H

Spektren: s.S. 42, 43 & 44

Fraktion IV:

54% 2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäuremethylester 74

Smp. 74°C (Pentan)

Analyse:

Ber.:	75,59% C	5,51% H
Gef.:	75,37% C	5,43% H

Spektren: s.S. 41 & 42

H.8. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 in Gegenwart von Methanol

250 mg (0,9 mM) 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 57 werden in 120 ml absolutem Diethylether und 12 ml Methanol 1 1/2 Stunden belichtet. Die Photolyseapparatur besteht zusätzlich aus einem Pyrex-Filter und einem Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trocken-rohr. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer im Eis/Wasser-Bad abgezogen. Eine feste, gelbe Substanz bleibt zurück. Sie wird in Benzol gelöst auf eine 14 cm lange und 2 cm im Durchmesser messende Kieselgelsäule gegeben. Es wird mit Benzol eluiert. Insgesamt werden 200 mg isoliert.

45% 3-Phenyl-2-(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propion-säuremethylester 80

Analyse:

Ber.: 77,03% C 6,76% H 16,22% O

Gef.: 77,18% C 6,89% H

Spektren: s.S. 46 & 47

35% 1-Hydroxy-2-methoxy-3-mesityl-1-phenyl-prop-1-en-3-on 78

Spektren: s.S. 48

H.9. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in Gegenwart von Methanol

960 mg (3,5 mM) 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 werden in 120 ml absolutem Diethyl=ether und 12 ml Methanol 1 1/2 Stunden belichtet. Der Photolyseapparatur werden ein Pyrex-Filter und ein Rück=flußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr hinzugefügt. Dann wird das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer bei Raumtempe=ratur abgezogen. Die Substanzen werden in Benzol gelöst auf eine 15 cm lange Kieselgelsäule mit einem Durchmes=ser von 2 cm gegeben. Es wird mit Benzol eluiert. 810 mg werden insgesamt aufgefangen.

52% cis-2,3-Di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propion=säuremethylester 85

Analyse:

Ber.:	78,11% C	7,69% H	14,20% O
Gef.:	78,28% C	7,51% H	

Spektren: s.S. 50 & 51

19% trans-Enolform 84

Spektren: s.S. 51 & 52

H.10. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in absolutem Diethylether

1g (4,2 mM) 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 werden in 150 ml absolutem Diethylether 2 1/2 Stunden belichtet. Ein Pyrex-Filter und ein Rückflußkühler mit einem $CaCl_2$-Trockenrohr werden zur Photolyseapparatur hinzugefügt. Das entstandene Benzoylphenylketen 73 wird abfiltriert.

33% Benzoylphenylketen 73

Smp. 94°C unter Zersetzung

Spektren: s.S. 63 & 64

H.11. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 57 in absolutem Diethylether

410 mg (1,6 mM) 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 57 werden in 130 ml absolutem Diethylether 1 1/2 Stunden belichtet. Zur Photolyseapparatur gehören ein Pyrex-Filter und ein Rückflußkühler mit $CaCl_2$-Trockenrohr. Das Lösungsmittel wird mit einer Ölpumpe am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur abgezogen.

Benzoylmesitylketen 79

Spektren: s.S. 65 & 66

H.12. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in absolutem Diethylether

315 mg (0,9 mM) 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 werden in 125 ml absolutem Diethylether eine Stunde belichtet. Die Photolyseapparatur wird durch einen Pyrex-Filter und einen Rückflußkühler mit aufgesetztem $CaCl_2$-Trockenrohr ergänzt. Der Diethylether wird anschließend mit einer Ölpumpe am Rotationsverdampfer bei Raumtemperatur abgezogen.
Mesitylmesitoylketen 82
Spektren: s.S. 67 & 68

H.13. Photolyse des 3-Diazo-2,4-pentandion 42 in wassergesättigtem Diethylether

860 mg (6,8 mM) 3-Diazo-2,4-pentandion 42 werden 30 Minuten in 165 ml wassergesättigtem Diethylether belichtet. Ein Vycor-Filter läßt nur Licht mit einer Wellenlänge größer 200 nm durch. Die Lösung wird nach der Photolyse mit Na_2SO_4 sicc. getrocknet und filtriert. Der Diethylether wird am Rotationsverdampfer im Kältebad, bestehend aus einer Mischung aus Eis, Viehsalz und Wasser, bei -18°C abgezogen. Hierfür werden 45 Minuten benötigt. Die farblose Säure 98 schmilzt bei +2°C. Sie kann mit 20 ml etherischer Diazomethanlösung in 20 Minuten bei Raumtemperatur verestert werden. Danach können Neben-

produkte auf einer wassergekühlten Kieselgelsäule mit Petrolether 30/50 / Diethylether = 3:2 abgetrennt werden.

2-Methyl-3-oxo-buttersäure 98

Smp. +2°C

Spektren: s.S. 82 & 83

Nach der Veresterung:

Fraktion I:

4% 3-(1-Ethoxy)ethyl-2,4-pentandion 71

Spektren: s.S. 36 & 37

Fraktion II:

81% 2-Methyl-3-oxo-buttersäuremethylester 69

Sdp. 65°C

Spektren: s.S. 36

Fraktion III:

15% 2,3,4-Pentantrion-3-hydrazon 70

Smp. 104 - 105°C

Spektren: s.S. 37 & 38

H.14. Photolyse des 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 in wassergesättigtem Diethylether

1g (4 mM) 2-Diazo-1,3-diphenyl-1,3-propandion 47 werden 2 1/2 Stunden in 150 ml wassergesättigtem Diethylether belichtet. Der Pyrex-Filter läßt nur Licht der Wellenlängen größer 290 nm durch. Dann wird die gelbe Lösung der Reaktionsprodukte über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Diethylether nachgewaschen. Der Diethylether wird am Rotationsverdampfer im Kältebad

(Eis/Viehsalz/Wasser) bei -18°C abgezogen. Die isolierte Säure 86 ist fest und gelb. Sie kann mit 20 ml etherischer Diazomethanlösung während 20 Minuten unter Rühren bei Raumtemperatur verestert werden. Danach können Nebenprodukte auf einer wassergekühlten Kieselgelsäule von 1m Länge und 3 cm Durchmesser abgetrennt werden. Es wird mit Petrolether 30/50 / Diethylether = 3:2 eluiert.
880 mg werden isoliert.

2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäure 86

Smp. 59°C unter CO_2-Abspaltung

Spektren: s.S. 83 & 84

Nach der Veresterung:

Fraktion I:

6% 10-Hydroxy-9-phenanthrencarbonsäuremethylester 76

Smp. 90 - 91°C

Spektren: s.S. 42, 43 & 44

Fraktion V:

83% 2,3-Diphenyl-3-oxo-propionsäuremethylester 74

Smp. 74°C

Spektren: s.S. 41 & 42

H.15. Photolyse des 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 57 in wassergesättigtem Diethylether

500 mg (1,7 mM) 2-Diazo-1-phenyl-3-(2,4,6-trimethylphenyl)-1,3-propandion 57 werden in 130 ml wassergesättigtem Diethylether belichtet. Die Photolyseapparatur

wird durch einen Pyrex-Filter ergänzt. Nach der 1 1/2-stündigen Photolyse wird die Lösung über Na_2SO_4 sicc. getrocknet, filtriert und mit Diethylether nachgewaschen. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer im Eis/Wasser-Bad abgezogen. Die isolierte Säure 93 ist weiß und fest.

2-(2,4,6-Trimethyl-phenyl)-3-phenyl-3-oxo-propionsäure 93

Spektrum: s.S. 84

H.16. Photolyse des 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 in wassergesättigtem Diethylether

1,25g (3,7 mM) 2-Diazo-1,3-di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-1,3-propandion 37 werden unter Verwendung eines Pyrex-Filters in 130 ml wassergesättigtem Diethylether belichtet. Die Photolyse dauert 1 1/2 Stunden. Der Diethylether wird am Rotationsverdampfer im Eis/Methanol-Bad abgezogen. Von dem bei -24°C ausgefrorenem Wasser wird zwischendurch dekantiert. Die isolierte Säure 95 ist noch durch das Keten 82 verunreinigt.

2,3-Di(2,4,6-trimethyl-phenyl)-3-oxo-propionsäure 95

Spektrum: s.S. 84 & 85

I. Literatur

1) Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band 7/2b, 4. Auflage, Georg Thieme-Verlag Stuttgart, 1976, S. 1338

2) J. W. F. K. Barnick, J. L. van der Baan und F. Bickelhaupt, Synthesis 10, 787 (1979)

3) M. Miyano und C. R. Dorn, J. Org. Chem. 37, 1818 (1972)

4) R. C. Herbert, F. B. Jackson und I. T. Nicolson, J. Chem. Soc., Chem. Commun. 1976, 450

5) J. L. van der Baan, J. W. F. K. Barnick und F. Bickelhaupt, Tetrahedron 34, 223 (1978)

6) A. L. Lehninger, Biochemie, Verlag Chemie, 1977, S. 559

7) H. Meier und K.-P. Zeller, Angew. Chem. 87, 52 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 32 (1975)

8) L. Capuano und T. Tammer, Chem. Ber. 114, 456 (1981)

9) H. Stetter und K. Kiehs, Chem. Ber. 98, 1181 (1965)

10) H. Stetter und M. Schütte, Chem. Ber. 108, 3314 (1975)

11) U. Hertenstein und S. Hünig, Angew. Chem. 87, 195 (1975)

12) G. Jäger, Chem. Ber. 105, 137 (1972)

13) G. Jäger und J. Wenzelburger, Liebigs Ann. Chem. 1976, 1689

14) G. Jäger und R.-J. Singer, Liebigs Ann. Chem. 1977, 1799

15) L. Wolff, Liebigs Ann. Chem. 325, 129 (1902)

16) M. Regitz und G. Himbert, Liebigs Ann. Chem. 734, 70 (1970)

17) H. Wieland und S. Bloch, Ber. dtsch. chem. Ges. 37, 2526 (1904)

18) M. Regitz und A. Liedlegener, Chem. Ber. 99, 3128 (1966)

19) G. Heyes und G. Holt, J. C. S., Perkin I, 1973, 1206

20) J. B. Hendrickson und W. Wolff, J. Org. Chem. 33, 3610 (1968)

21) B. Eistert, M. Regitz, G. Heck und H. Schwall, Houben-Weyl-Müller, Bd. X, 4, S. 482

22) M. Regitz, Diazoalkane, Eigenschaften und Synthesen, Stuttgart, Thieme 1977

23) W. Jungelt und D. Schmidt, Tetrahedron 25, 969 (1969)

24) A. Melzer und E. F. Jenny, Tetrahedron Lett. 1968, 4503

25) A. de Groot, J. A. Boerma, J. de Valk und H. Wynberg, J. Org. Chem. 33, 4025 (1968)

26) M. P. Cava und R. J. Spangler, J. Amer. Chem. Soc. 89, 4550 (1967)

27) R. Müller, Diplomarbeit Tübingen, 1977

28) E. P. Kohler und C. E. Barnes, J. A. C. S. 55, 690 (1933)

29) H. Schulte und A. Yersin, Chem. Ber. 89, 714 (1956)

30) H. Böhme und A. Dörries, Chem. Ber. 89, 723 (1956)

31) A. Rieche und H. Gross, Chem. Ber. 92, 83 (1959)

32) A. Béhal und V. Auger, Bull. Soc. chim. France 9, 696 (1893)

33) S. Sorriso, F. Stefani, A. Flamini und E. Semprini, J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2, 71, 682 (1975)

34) S. Sorriso und A. Stogard, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 1976, 538

35) J. L. Guthie und N. Rabjohn, J. Org. Chem. 22, 176 (1957)

36) H. O. House, D. S. Crumrine, A. Y. Teranishi und H. D. Ohmstead, J. Amer. Chem. Soc. 95, 3310 (1973)

37) E. P. Kohler, Amer. Chem. J., 38, 553 (1907)

38) Zh. A. Krasnaya, S. S. Yufit und V. F. Kucherov, Isv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim. 1967, 1194

39) R. I. Reed und V. V. Takhistov, Some Newer Phys. Methods Struct. Chem.; Proc. Symp. 1966 (Pub. 1967), 39

40) H. E. Zimmermann und M. D. Traxler, J. Amer. Chem. Soc., 79, 1920 (1957)

41) I. M. Hunsberger, R. Ketcham und H. S. Gutowsky, J. Am. Chem. Soc. 74, 4839 (1952)

42) S. Kobayashi, K. Kitamura, A. Miura, M. Fukuda und M. Kihara (née Azekawa), Chem. Pharm. Bull. 20, 694 (1972)

43) D. N. Shigorin, N. N. Shapet'ko, A. P. Skoldinov und T. S. Ryabchikova, Dokl. Akad. Nauk SSSR 148, 1141 (1963)

44) A. Kascheres und D. Marchi Jr., J. Org. Chem. 40, 2985 (1975)

45) E. P. Kohler, J. Am. Chem. Soc. 46, 1733 (1924)

46) G. Ferrand und J. Huet, Bull. Soc. Chim. Fr. 1975, 1709

47) H. Jäger und G. Dehmel, Ger. Offen. 2, 113, 298 (Cl. C 09b), 21 Sep 1972, Appl. P 21 13 298.9, 19 Mar 1971

48) B. W. Howk und S. M. McElvain, J. Amer. Chem. Soc., 54, 282 (1932)

49) V. Zabransky und R. W. Carr Jr., J. Phys. Chem. 79, 1618 (1975)

50) W. J. Bouma, R. H. Nobes, L. Radom und C. E. Woodward, J. Org. Chem. 47, 1869 (1982)

51) H. Beyer, L. d. org. Chemie, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, 1976, S. 463

52) F. G. Weber, G. Möschwitzer und C. Schade, Z. Chem. 14, 18 (1974)

53) R. Benn und H. Dreeskamp, Z. Phys. Chem. 101, 11 (1976)

54) J. Firl und W. Runge, Angew. Chem. 85, 671 (1973)

55) J. Firl und W. Runge, Z. Naturforsch., Teil B, 29, 393 (1974)

56) E. Bothe, H. Meier, D. Schulte-Frohlinde und C. von Sonntag, Angew. Chem. 88, 413 (1976)

57) H. Eck und H. Spes, Ger. Offen. 2, 154, 875 (Cl. C 07c), 10 May 1973, Appl. P 21 54 875.4, 04 Nov 1971

58) J.-T. Wu, Petrochem. 13, 1 (1974)

59) J. W. F. K. Barnick, J. L. van der Baan und F. Bickel= haupt, Synthesis 10, 787 (1979)

60) K. D. Grande und S. M. Rosenfeld, J. Org. Chem. 45, 1626 (1980)

61) J. J. Houser und B. A. Sibbio, J. Org. Chem. 42, 2145 (1977)

62) O. Müller, Grundlagen der Biochemie II, Thieme Verlag, Stuttgart, 1978, S. 92

63) K. Bloch, Lipid metabolism, Wiley & Sons, New York, 1960

64) B. Shapiro, Lipid metabolism, Ann. Rev. Biochem. 36, 247 (1967)

65) A. L. Lehninger, Biochemie, Verlag Chemie, 1977, S. 543

66) A. L. Lehninger, Biochemie, Verlag Chemie, 1977, S. 448 & S. 543

67) A. L. Lehninger, Biochemie, Verlag Chemie, 1977, S. 559

68) D. D. Feller, Proc. U. N. Intern. Conf. Peaceful Uses At. Energy, 2nd, Geneva, 25, 45 (1958)

69) I. K. Korobitsyna und V. A. Nikolaev, Zh. Org. Khim. 12, 1251 (1976)

70) P. Markov und F. Fratev, Dokl. Bolg. Akad. Nauk 28, 771 (1975)

71) M. Yasuda, Chem. Lett. 1975, 89

72) V. A. Latenko, T. S. Boiko und A. A. Yasmikov, Dopov. Akad. Nauk Ukr. RSR, Ser. B, 35, 636 (1973)

73) F. Cramer und W. Kampe, J. Am. Chem. Soc. 87, 1115 (1965)

74) S. D. Work, D. R. Bryant und C. R. Hauser, J. Org. Chem. 29, 722 (1964)

75) R. Cataliotti, G. Paliani und S. Sorriso, Spectrosc. Lett. 7, 449 (1974)

76) R. Cataliotti, A. Poletti, G. Paliani und A. Foffani, Z. Naturforsch. 8, 875 (1972)

77) G. Paliani, S. Sorriso und R. Cataliotti, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 15, 2142 (1973)

78) S. Sorriso und A. Foffani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 11, 1497 (1973)

79) S. Sorriso und A. Foffani, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2, 15, 2142 (1973)

80) H. Kessler und D. Rosenthal, Tetrahedron Lett. 5, 393 (1973)

81) H. Kessler und A. Rieker, Liebigs Ann. Chem. 708, 57 (1967)

Für diejenigen, welche mir in und durch die Berufsaus=
bildung halfen.

Lebenslauf

Am 15. Februar 1952 wurde ich, Friedrich Ulrich Scholter, als erster Sohn des Zahnarztes Friedrich Scholter und seiner Ehefrau Ingeborg geb. Meier in Bremerhaven geboren. Nach vierjähriger Grundschulausbildung an der Gaußschule in Bremerhaven von Ostern 1959 bis Ostern 1963 wechselte ich zum mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium der Lessingschule in Bremerhaven, welche ich bis 1970 besuchte. Im Mai 1972 legte ich an dem mathematisch-naturwissenschaftlichen Gymnasium der Humboldtschule in Bremerhaven die Reifeprüfung ab. Im Oktober 1972 immatrikulierte ich mich an der Westfälischen-Wilhelms-Universität zu Münster im Fach Lebensmittelchemie. 1975 bestand ich das Vorexamen und am 30. Januar 1978 das Staatsexamen. Danach arbeitete ich an der Bundesanstalt für Fettforschung in Münster an der Lösung ernährungsphysiologischer Fragen. Von August 1979 bis November 1982 befaßte ich mich unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Herbert Meier mit der vorliegenden Dissertation "Synthese von Acylketenen und ß-Ketocarbonsäuren aus 2-Diazo-1,3-dicarbonylverbindungen".

difo druck
laubanger 15
8600 bamberg
tel.: 0951/64321